

ZEITSCHRIFT FÜR KRISTALLOGRAPHIE

KRISTALLGEOMETRIE, KRISTALLPHYSIK,
KRISTALLCHEMIE

BEGRUNDET VON P. v. GROTH

UNTER MITWIRKUNG VON

G. AMINOFF-STOCKHOLM
SIR W. H. BRAGG-LONDON
W. L. BRAGG-MANCHESTER
G. FRIEDEL-STRESSBURG
V. M. GOLDSCHMIDT-OSLO
K. HONDA-SENDAI
F. M. JAEGER-GRONINGEN

A. JOFFÉ-LENINGRAD
ST. KREUTZ-KRAKAU
SIR H. A. MIERS-LONDON
C. PALACHE-CAMBRIDGE (MASS.)
W. J. VERNADSKY-LENINGRAD
R. W. G. WYCKOFF-NEW YORK
F. ZAMBONINI-NEAPEL

Herausgegeben von

P. Niggli

P. P. Ewald / K. Fajans / M. v. Laue

BAND 71

1929

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H. / LEIPZIG

Reprinted with the permission of Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt

JOHNSON REPRINT
CORPORATION

111 Fifth Avenue, New York, N.Y. 10003

JOHNSON REPRINT
COMPANY LIMITED

Berkeley Square House, London, W. 1

First reprinting, 1965, Johnson Reprint Corporation

Printed in Germany

Lessing-Druckerei Wiesbaden

Inhaltsverzeichnis des einundsiebzigsten Bandes.

Heft 1/2. (Ausgegeben im Juli 1929.)

	Seite
I. O. Zedlitz (Karlsruhe i. B.), Trachtstudien an Kupferlasurkristallen verschiedener Paragenesen der Tsumeb-Mine, Südwestafrika. (Mit 34 Textfiguren) . . .	1
II. Felix Machatschki (Graz), Die Formeleinheit des Turmalins	45
III. Karl Herrmann und Wilhelm Ilge (Berlin-Charlottenburg), Röntgenographische Strukturuntersuchung von Tetramethylammoniumperchlorat und Tetramethylammoniumpermanganat. (Mit 10 Textfiguren)	47
IV. O. Mügge (Göttingen), Über die Kohäsionsverhältnisse einiger künstlicher Kristalle und über die Bedeutung der Gleitungen für gewisse Zustandsänderungen. (Mit 9 Textfiguren)	64
V. A. M. Günzburg (Charkow), Die Grundzüge der Lehre von der Symmetrie auf Linien und in Ebenen. (Mit 38 Figuren)	81
VI. H. Heesch (Zürich), Zur Strukturtheorie der ebenen Symmetriegruppen . . .	95
VII. St. Náráý Szabó (Manchester), The structure of staurolite. (With 2 figures) .	103
VIII. St. Náráý Szabó, W. H. Taylor and W. W. Jackson (Manchester). The structure of cyanite. (With 4 figures)	117
IX. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	
Wo. Ostwald (Leipzig), Zur Theorie der flüssigen Kristalle	131
E. Alexander und K. Herrmann (Berlin-Charlottenburg), Zur Theorie der flüssigen Kristalle	134
Gunnar Hägg (Stockholm), Röntgenographische Studien über das System Eisen—Arsen	134
Peter Tschirwinsky (Nowotscherkassk), Zur Kenntnis der Antiperthite. (Mit 2 Textfiguren)	136
Register zu Band 70.	
Strukturbericht	417—448

Heft 3. (Ausgegeben im August 1929.)

X. Helmut Blittersdorf (Leipzig), Optische Untersuchungen am Kaliumlithiumsulfat. (Mit 10 Textfiguren)	141
XI. A. Nold (Diez), Über Kristallstruktur. III. (Mit 14 Textfiguren) . . .	169
XII. A. Ehringhaus (Göttingen), Dispersion der Rotations-Doppelbrechung bei natürlich und magnetisch-optisch-aktiven Kristallen und Flüssigkeiten 183	
XIII. W. H. Taylor (Manchester), The Structure of Andalusite, Al_2SiO_5 . (With 3 figures)	205
XIV. Felix Machatschki (Graz), Über die Formel der monoklinen Amphibole und Pyroxene	219
XV. Georg Laemmlein (Leningrad), Sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralien. (Mit 16 Textfiguren)	237
XVI. C. Gottfried und E. Lubberger (Berlin-Dahlem), Die Raumgruppe des Antimonits Sb_2S_3 . (Mit 4 Textfiguren)	257
XVII. A. Burgeni, F. Halla und O. Kratky (Berlin und Wien), Strukturbestimmung von drei organischen Substanzen	263
XVIII. Sterling B. Hendricks (Washington), Diffraction of X-Radiation from some Crystalline Aggregates. (With 3 figures)	269
XIX. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:	
P. Bechterew (Leningrad), Zur Systematik der Elastizitätskonstanten anisotroper Stoffe	274
Referate II	R. 209—288

Heft 4. (Ausgegeben im August 1929.)

Seite

XX. <i>Ettore Onorato</i> (Rom, z. Z. Leipzig), Über den Feinbau des Gipses. (Mit 23 Textfiguren und XXIV Tabellen)	277
XXI. <i>V. Rosický</i> (Brno, RČS), Galenit-Durchkreuzungszwilling von Ratiborice in Böhmen. (Mit 2 Textfiguren)	326
XXII. <i>M. A. Bredig</i> und <i>H. Möller</i> (Karlsruhe), Über den Kristallbau der Pikrinsäure	331
XXIII. <i>W. Arnold</i> (Leipzig), Beiträge zur Kenntnis des Brookit in morphologischer und optischer Hinsicht. (Mit 35 Textfiguren)	344
XXIV. <i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i> <i>D. Motzok</i> (Moskau), Substitutionentheorie als Analyse der Symmetrielehre	406
<i>Bücherbesprechungen</i>	412

Heft 5/6. (Ausgegeben im September 1929.)

XXV. <i>Paul Niggli</i> (Zürich), Geometrisches zur Theorie der Kristallschiebungen, Translationen und Zwillingsbildungen. (Mit 15 Textfiguren)	413
XXVI. <i>E. Brandenberger</i> (Zürich), Systematische Darstellung der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln tetragonaler Raumsysteme	452
XXVII. <i>W. H. Zachariasen</i> (Oslo, p. t. Manchester), The Crystal Structure of Potassium Chlorate. (With 2 figures)	501
XXVIII. <i>W. H. Zachariasen</i> (Oslo, p. t. Manchester), The Crystal Structure of Sodium Chlorate. (With 3 figures)	517
XXIX. <i>Kürzere Originalmitteilungen und Notizen:</i> <i>N. H. Kolkmeijer</i> (Utrecht), Einige Bemerkungen über die Millerschen Indizes und das Rechnen mit schiefwinkligen Achsenkreuzen. (Mit 3 Textfiguren)	530
<i>Teiichi Ito</i> (Manchester), Berichtigung zu der Arbeit „Isogonale Polyeder und Partikelgruppen“	536
<i>Bücherbesprechungen</i>	539

I. Trachtstudien an Kupferlasurkristallen verschiedener Paragenesen der Tsumebmine, Südwestafrika.

Von

O. Zedlitz in Karlsruhe i. B.¹⁾

Mitteilung Nr. 39 aus dem Mineralogischen Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Mit 34 Textfiguren und 9 Zahlentafeln.)

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Vorwort.	4
2. a. Bemerkungen zu den goniometrischen Messungen	2
b. Die Verfahren zur Trichterfassung in Beziehung zu meinem Arbeitsmaterial	4
3. I. Tracht (Olivinit-Paragenese)	9
II. Tracht (Mottramit-Paragenese)	15
III. Tracht (zeisigrüne Arseniat-Paragenese)	19
IV. Tracht (grasgrüne Arseniat-Paragenese).	24
V. Tracht (Anglesit-Cerussit-Paragenese).	31
4. Weitere Paragenesen und Kupferlasurtrachten	35
5. Zusammenfassung	38
6. Literaturangabe	43

Vorwort.

Auf Anregung von Herrn Prof. Schneiderhöhn sollten von den Oxydationsmineralien der Tsumebmine, die von ihm 1914—1919 an Ort und Stelle gesammelt wurden, die Azurite paragenetisch bearbeitet werden. Diesen Untersuchungen sollten nicht nur die frei ausgebildeten Kristalle unterworfen werden, sondern auch die derben Massen und die Kristallaggregate aus dem Erzkörper und in den Letten. In diesem Sinne wurde die Arbeit auch begonnen. Beim Schlämmen der Letten fanden sich hier knollige Azuritkonkretionen mit radialem Aufbau. Die in diesen Letten auch vorkommenden Einzelkristalle gaben der weiteren Untersuchung eine andere Richtung. Die einfachen, ja geradezu primitiven Formen dieser Azurite zwangen zu einem Vergleich mit den so überaus flächenreichen Kristallen der Drusen. Auf diese Trachtunterschiede aufmerksam geworden, wurden die zahlreichen Azuritstufen der Sammlung Schneiderhöhn einer eingehenden Bearbeitung unterworfen. Beim Ordnen dieses reichhaltigen Materials nach der Paragenese

¹⁾ Dissertation der Naturwiss.-Mathem. Fakultät der Universität Freiburg i. Brsg.
Zeitschr. f. Kristallographie. 71. Bd.

ergab sich, daß dadurch zugleich die verschiedenen Trachten der Kristalle einheitlich geordnet wurden.

So entstand das spezielle Thema der Trachtstudien an den Stufen verschiedener Paragenesen der Tsumebmine.

Herrn Prof. Dr. H. Schneiderhöhn danke ich verbindlichst für viele Anregungen und für die Freundlichkeit, mir seine an Zahl und Schönheit der Stufen unübertroffene Tsumebsammlung zur Verfügung zu stellen. Ihm verdanke ich auch einige Angaben über Vorkommen und Paragenesis der Mineralien in der Tsumebmine. Herr Dr. Chudoba hat mir nicht nur mit manchen Anregungen zur Seite gestanden, sondern mir auch seine zum Teil damals noch unveröffentlichten Messungsmethoden und -ergebnisse mitgeteilt, wofür ich ihm zu großem Dank verpflichtet bin.

Bemerkungen zu den goniometrischen Messungen.

Eine völlige Durchmessung aller Kristalle der Tsumebmine war deshalb nicht nötig, weil die wichtigen und an einem sehr reichhaltigen Material von Tsumeb vorgenommenen Messungen von H. Thomaschek und Ch. Palache schon vorlagen (34, 19). Dagegen war in den erwähnten Arbeiten auf meine eigentliche Aufgabe, die Erfassung der Trachten, nicht Bezug genommen, noch viel weniger waren sie mit der Paragenese verknüpft worden. Bei der Heranziehung der Ergebnisse der beiden genannten Verfasser erwies es sich als nötig, einheitliche Flächenbezeichnungen anzuwenden.

Leider war Palache die Azuritabhandlung von H. Thomaschek unbekannt, da sie nicht gedruckt wurde. Es entstanden auf diese Weise zwar unabhängige und im wesentlichen gut übereinstimmende Werte; doch machte sich im Vergleich dieser Arbeiten der Mangel gegenseitiger Kenntnis bemerkbar durch teilweise abweichende Flächenbezeichnungen. Es ist, um eventuellen Verwechselungen vorzubeugen, eine Winkeltabelle (Zahlentafel 1) beigelegt worden, die alle für diese Untersuchungen in Betracht kommenden Werte enthält. In der folgenden Zahlentafel 2 sind die in dieser Arbeit gebrauchten Flächenbezeichnungen denjenigen der genannten Verfasser vergleichsweise gegenübergestellt worden. Es fehlen der Arbeit von H. Thomaschek eine große Anzahl der von Palache neu gefundenen Formen; jedoch einen Nachtrag hierüber zu liefern, würde aus dem Rahmen dieser Arbeit herausfallen. Eine bei meinen Messungen häufig gefundene Form ist die bei Palache mit 64 (15. 8. 8) bezeichnete Fläche, der ich keinen Buchstaben gab. Als neue Form meinerseits füge ich Σ : hinzu, deren Werte in der Tabelle ersichtlich sind; sie trat in einer allgemeinen Persistenz von 3,4% auf. Sehr begrüßenswert ist die bei Palache wiedergegebene Tabelle und gnomonische Projektion

der Azurite auf $b(010)$. Die vorteilhafteste Methode der Kristallmessung bei den nach b gestreckten Individuen ist die indirekte Justierung auf

Zahlentafel 4.
Winkel-Tabelle.

$a = 0,8565$	$\lg \cdot a = 9,93273$	$\lg \cdot a_0 = 9,98608$	$\lg \cdot p_0 = 0,04396$	$p_0 = 4,0326$
$c = 0,8844$	$\lg \cdot c = 9,94665$	$\lg \cdot b_0 = 0,05335$	$\lg \cdot q_0 = 9,94627$	$q_0 = 0,8836$
μ	$\lg \cdot h =$	$\lg \cdot e =$	$\lg \cdot \frac{p_0}{q_0} = 0,06769$	$e = 0,0422$
$180^\circ - \beta = 87^\circ 35'$	$\lg \cdot \sin \cdot \mu = 9,99964$	$\lg \cdot \cos \cdot \mu = 8,62497$		

Zahlentafel 2.
Beobachtete Formen beim Azurit.

Form	Symb.	Miller	φ	ϱ	Form	Symb.	Miller	φ	ϱ
c	0	004	$90^\circ 00'$	$2^\circ 25'$	61	$-1\frac{1}{2} 0$	$\overline{15} \cdot 0 \cdot 8$	$90^\circ 00'$	$62^\circ 41'$
b	0∞	010	0 00	90 00	h	$+ 2$	$\overline{2} 21$	50 02	70 02
a	$\infty 0$	100	90 00	90 00	s	$+ 4$	111	50 36	54 49
m	∞	110	49 27	90 00	P	$+ \frac{2}{3}$	$\overline{2} 23$	51 07	43 42
w	$\infty 2$	120	30 46	90 00	u	$-\frac{2}{3}$	$\overline{2} 23$	47 39	41 41
l	$0 \frac{2}{3}$	023	4 05	30 35	x	$- 4$	$\overline{4} 11$	48 46	53 02
f	01	011	2 44	41 31	k	$- 2$	$\overline{2} 21$	48 52	69 36
p	02	021	1 22	60 34	π	$- 4$	$\overline{4} 41$	49 20	79 32
$g:$	04	041	0 42	74 43	γ	$+ 4 2$	421	31 48	64 44
Ω	$+ 3 0$	301	90 00	72 21	$O:$	$- 4 \frac{2}{3}$	$\overline{3} 23$	59 17	49 05
φ	$+ 2 0$	201	90 00	64 39	$A:$	$- 4 \frac{1}{2}$	$\overline{2} 12$	65 59	47 21
σ	$+ 1 0$	101	90 00	47 06	Σ	$- 4 \frac{1}{2}$	$\overline{2} 32$	56 46	58 53
ζ	$+ \frac{1}{2} 0$	102	90 00	29 43	α	$- 4 2$	$\overline{4} 21$	59 46	63 45
M	$+ \frac{1}{2} 0$	104	90 00	16 44	w	$+ 2 4$	241	30 50	76 21
r	$-\frac{1}{2} 0$	$\overline{1} 08$	$\overline{90} 00$	4 59	R	$- 2 4$	$\overline{2} 41$	29 47	76 43
μ	$-\frac{1}{2} 0$	$\overline{1} 05$	$\overline{90} 00$	9 21	J	$+ \frac{1}{2} \frac{2}{3}$	132	22 51	55 43
F	$-\frac{2}{3} 0$	$\overline{2} 07$	$\overline{90} 00$	14 43	β	$-\frac{2}{3} 3$	$\overline{3} 62$	29 37	71 52
$\alpha = J$	$-\frac{2}{3} 0$	$\overline{2} 05$	$\overline{90} 00$	20 22	ϱ	$-\frac{1}{2} \frac{2}{3}$	$\overline{1} 34$	48 17	34 35
n	$-\frac{1}{2} 0$	$\overline{1} 02$	$\overline{90} 00$	25 23	λ	$-\frac{2}{3} 6$	$\overline{2} \cdot 48 \cdot 3$	6 57	79 24
b	$-\frac{2}{3} 0$	$\overline{2} 03$	$\overline{90} 00$	32 54	δ	$+ \frac{2}{3} \frac{4}{3}$	243	31 42	54 41
Θ	$- 1 0$	$\overline{1} 01$	$\overline{90} 00$	44 46	d	$-\frac{2}{3} \frac{2}{3}$	$\overline{2} 43$	28 45	53 22
B	$-\frac{1}{2} 0$	$\overline{1} 04$	$\overline{90} 00$	51 21	e	$-\frac{2}{3} \frac{4}{3}$	$\overline{2} 45$	27 41	38 38
π	$-\frac{1}{2} 0$	$\overline{1} 03$	$\overline{90} 00$	53 06	e	$+ 1 3$	131	20 29	70 33
η	$-\frac{1}{2} 0$	$\overline{1} 02$	$\overline{90} 00$	56 28	ξ	$-\frac{2}{3} \frac{2}{3}$	$\overline{2} 73$	39 09	69 24
$R:$	$-\frac{1}{2} 0$	$\overline{1} 04$	$\overline{90} 00$	60 30	i	$- 6 8$	$\overline{6} 81$	44 02	83 55
v	$- 2 0$	$\overline{2} 01$	$\overline{90} 00$	63 44	$\Sigma:$	$4 \frac{2}{3}$	232	40 21	59 05
ψ	$- 3 0$	$\overline{3} 01$	$\overline{90} 00$	71 54					

die allerdings nicht vorhandene b -Endfläche. Es war also auf Grund dieser Tabelle nicht nötig, die gemessenen Werte von ϱ und φ für die (004)-Projektionen umzurechnen.

Sämtliche kristallographischen Messungen wurden an dem großen zweikreisigen Goniometer von V. Goldschmidt angestellt, das Herrn Prof. Schneiderhöhn von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt wurde.

Die Verfahren zur Trichterfassung in Beziehung zu den bearbeiteten Kristallen.

Die in den letzten Jahren von vielen Seiten vorgeschlagenen Trichterbestimmungsverfahren haben grundsätzlich dasselbe Ziel im Auge. Die bislang angestellten Untersuchungen wurden zum großen Teil an Kristallen vorgenommen, die schwebend in der Lösung oder im Magma allseitig ausgebildet entstanden waren. Den hieraus ausgesuchten modellähnlichen Kristallen passen sich auch die vorgeschlagenen und bewährten Methoden der Messungen an, deren jede ihre besonderen Vorteile hat.

Die mir zur Verfügung stehenden Kristalle erforderten je nach Ausbildung der Tracht eine besondere Messungsmethode. Sie seien im folgenden kurz angeführt.

4. Die Beckesche Methode (Radiusmethode) (5).

Aus dem Gewicht des Kristalles wird das Volumen bestimmt, welches einer Kugel gleichgesetzt wird. Der Radius dieser Kugel dient als Divisionsfaktor zur Ermittlung der reduzierten Zentraldistanz-Werte (R.Z.D.-Werte).

2. Die Querschnittsmethode (4).

Es werden graphisch aus drei möglichst senkrecht stehenden Schnitten durch den Kristall die Flächeninhalte dieser Querschnitte berechnet. Die R.Z.D.-Werte werden erhalten durch Division der Zentraldistanz (Z.D.) der Kristallflächen durch diejenige Z.D. eines Idealkristalls mit gleichem Querschnittsinhalt, der durch angenommenes gleichmäßiges Wachstum äquidistante Flächenabstände aufweist.

3. Die Reduktionsmethode.

Die Z.D. der einzelnen Flächen werden durch die Z.D. einer möglichst häufig auftretenden Fläche dividiert; die erhaltenen Verhältniszahlen stellen die R.Z.D.-Werte dar.

Die letzte Methode, der ich den Namen Reduktionsmethode gab, wurde von mir zum ersten Male zur Trichterfassung angewendet. Sie ist von Becke bereits erwähnt worden, und sie hat sich in ihrer Einfachheit als eindeutiges Bestimmungsmittel gut bewährt.

Die Querschnittsmethode wurde in vorliegender Arbeit bei der III. Tracht benutzt. Die Kristalle dieser Paragenese eigneten sich wegen ihrer all-

seitigen Ausbildung sehr gut dafür. Die Radiusmethode kam zur Trachterfassung nicht in Frage, da die Kristalle oft Subindividuen trugen und eine genaue Ermittlung des Volumens dann nicht möglich gewesen wäre.

Es soll ferner auseinander gesetzt werden, weshalb die Reduktionsmethode bei den prismatischen Kristallen der I., II. und IV. Tracht der Radiusmethode vorgezogen wurde. Die R.M. verlangt als Vorbedingung für ihre Anwendung entweder allseitig ausgebildete Kristalle, oder solche, deren fehlende Teile durch Rekonstruktion graphisch auffindbar sind. Es liegt bei diesen Kristallen der Keimpunkt im Zentrum. Haben wir einen prismatischen Kristall vor uns, bei dem vom aufsitzenden Kopfende wenigstens eine oder wenige Flächen angedeutet sind, so läßt sich ebenfalls das Volumen bzw. der Keimpunkt auffinden. Ist hingegen der Kristall so aufgewachsen, daß er nur aus Prisma und einem Kopfende besteht, so ist die Ermittlung des Volumens nicht möglich.

Wenn Tertsch (30) in seiner Arbeit über die Tracht des Zinnsteins von der Radiusmethode Gebrauch machte, obwohl die Kristalle aufgewachsen und oft gegenseitig verwachsen waren, so lag die Durchführbarkeit dieser Messungen daran, daß seine Kristalle im Durchschnitt etwa 5—8 mm Größe hatten. Da war es möglich, mit Hilfe des Stechzirkels die Kantenlängen abzustechen, den Kristall aufzuzeichnen und durch die Methode der Anwachspyramiden das Volumen zu bestimmen.

Bei den meisten aufgewachsenen Kristallen kann man den Keimpunkt nicht in der Ebene der Aufwachsfläche suchen; denn durch das Abtrennen der Individuen von der Grundlage bleibt Kristallmaterial zurück, da die Kristalle aus der Unterlage herauswachsen. Die Auflagefläche ist zudem oft rauh oder noch seitlich mit dem Kristall verbunden. So fällt also die Annahme des Keimpunktes in der Ebene der Aufwachsungsfläche fort. Theoretisch wäre diese Annahme wohl möglich, praktisch aber läßt sie sich nicht durchführen.

Für die prismatisch ausgebildeten Kristalle, deren Längsachse geneigt oder steil zur Unterlage stand, wurde als Achse der Z.D. die Gerade gewählt, die gleichen Abstand von den c -Flächen hatte. Und zwar wurde in allen in Frage kommenden Fällen $c(001)$ für die Berechnung der R.Z.D. gewählt, da diese Form eine Persistenz von 98% aufwies. Es sei hier besonders betont, daß wir bei Betrachtung der Endwerte der Messungsergebnisse unbedingt berücksichtigen müssen, ob wir es mit künstlichen und unter günstigen Bedingungen entstandenen Kristallen zu tun haben, oder ob das Material Stufen entnommen wurde, deren wechselseitige und Änderungen ausgesetzte Lebensgeschichte besondere Bildungsverhältnisse andeutet. In diesem Falle müssen Unstetigkeiten in den Ergebnissen in angemessenen Grenzen entschuldigt werden durch die

besonderen Entstehungsbedingungen. Die wertvollen Ergebnisse und gut übereinstimmenden Werte der Trachtstudien am Schwefel und am Rutil-Anatas (17, 20) u. a. m. deuten an, daß es sich um Kristalle handeln mußte, die unter günstigen und annähernd gleichmäßigen Bedingungen entstanden waren.

Die hier bearbeiteten Kupferlasurkristalle, die im Durchschnitt 15—20 verschiedene Flächen haben, sind außerdem zum größten Teil so klein, daß an eine Volumbestimmung nicht gedacht werden konnte.

Die Erfassung der Zentraldistanz an den Köpfen, den b -Enden der epidotähnlich ausgebildeten Azurite in der Olivenit- und Mottramit-Paragenese war nicht durchführbar. Wieder war hier das große Problem der Keimpunkt. Er sollte für den Kopf nicht derselbe sein wie für den ganzen Kristall, da ja begreiflicherweise bei solcher Ausbildung der Keimpunkt zu sehr verschoben oder dezentralisiert gelegen hätte. Deshalb wurde das Problem einer Vergleichskeimpunkts-Konstruktion angegangen. Zwar mit negativem Erfolg. Trotzdem sollen einige der versuchten Methoden beschrieben werden, um dadurch zugleich das Problem klarer zu legen.

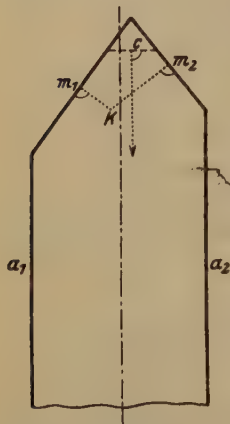


Fig. 1. Längsschnitt eines idealen Azuritkristalles der Olivenitparagenese.

Denken wir uns zunächst einmal einen Längsschnitt (Fig. 1) durch einen idealen Kupferlasurkristall der Olivenitparagenese mit nur zwei Prismenflächen m_1 und m_2 und dem Längsprisma mit den senkrecht zum Schnitt liegenden Flächen a_1 und a_2 . Die Gerade der Z.D. für die Prismen der Zone a ist die Mittellinie; sie ist gewissermaßen zugleich die Zonenachse dieser Längsprismenflächen. Ein Keimpunkt kommt für sie nicht in Frage. Wo aber soll der Vergleichskeimpunkt für die m -Flächen angenommen werden?

Im Grunde ist es einerlei; das ist allein eine Zweckmäßigkeitsfrage. Am besten also im Schnittpunkt der Mittellote auf m_1 und m_2 . Dieser Keimpunkt K liegt günstig und käme auch ohne weiteres für eine Endfläche senkrecht auf der Zonenachse in Frage, die die Kante $m_1 - m_2$ symmetrisch abstumpft. Die Kristalle sind aber verzerrt, und damit verschiebt sich der Punkt K , er fällt aus der Symmetrieachse heraus; und damit bleibt er wiederum alleiniger Schnittpunkt der Lote unserer Endflächen. Denn das Mittellot jeder hinzukommenden dritten oder vierten Fläche würde außerhalb dieses Punktes schneiden. Und so viel Flächen wir in diesem verzerrten Kristall hinzubekommen, so viel neue Schnitt-

punkte erhalten wir. Diese Punkte gegenseitig durch Schweredreiecke auszubalanzieren, schlug fehl.

Eine andere Konstruktion von Keimpunkten beruhte auf der Überlegung, daß dieser Punkt bei Kristallen mit Flächen verschiedener Wachstumsgeschwindigkeit der größten, d. h. der langsamst wachsenden Fläche am nächsten liegen muß; denn es wird eine schnellwachsende Fläche immer kleiner und bringt sich dadurch selbst zum Verschwinden. Es soll nicht erörtert werden, ob Flächengröße und Wachstumsgeschwindigkeit in einem festen, formelmäßig erfaßbaren reciproken Verhältnis stehen; jedenfalls bestehen annähernd reciproke Beziehungen, die ohne weiteres für eine Vergleichskeimpunktskonstruktion benutzt werden könnten. Es wurden also die sich im Querschnitt darbietenden Flächen in ihrer Länge ausgewertet und umgekehrt dazu Lote auf die Flächen gefällt, Kreisbogen geschlagen oder Parallelen gezogen. Auch hier ergaben sich stets mehrere Keimpunkte, wenn mehr als zwei Flächen in Betracht gezogen wurden.

Ferner mißglückte auch der Versuch, auf Grund von Schweredreiecken oder Gratbahnen zu einem brauchbaren Ergebnis zu kommen. Einer neuen Anregung folgend konstruierte ich den Querschnitt eines verzerrten Kristalls. Dann wurden parallel zu den sämtlichen Flächen Geraden gezogen, die ein späteres Wachstumsstadium des Kristalls darstellen sollten. Mit Hilfe der Gratbahnen ergab sich ein Punkt, der eine annehmbare Lage hatte. Doch stellte es sich nach Berechnungen und geometrischen Überlegungen heraus, daß der Punkt eine völlig indifferente Lage hatte. Dieses Prinzip weiter verfolgend wurden jetzt Parallelen gezogen, deren jeweiliger Abstand von den Flächen umgekehrt proportional ihrer Flächengröße festgesetzt wurde. Die Konstruktion ging so vor sich: zunächst eine Parallele zu den Längsprismen im Abstand von 40 mm; weiter zur *m*-Fläche parallel eine Gerade, deren Abstand 40 mm dividiert durch ihre Kantenlänge, sagen wir sie sei 3 cm. Die Gerade läuft also im Abstand $40 : 3 = 13,3$ mm. Die nächste steilere Fläche mit größerer Wachstumsgeschwindigkeit habe eine Länge von 2 cm, die Parallele läuft also im Abstand $40 : 2 = 20$ mm. Es wäre ja erklärlich, daß diese Fläche tatsächlich, würde der Kristall weiterwachsen, dieses Vorausschreiten im Wachstum aufweisen würde. Dies Verfahren wurde so lange verfolgt, bis alle schnellwachsenden Flächen zum Auslöschen gekommen waren, und nur die zwei *m*-Flächen übrig blieben. Der nun durch Gratbahnen gefundene Punkt lag nur dann günstig, wenn ganz bestimmte Flächenneigungen gegeben waren. Auch diese an sich zeitraubende und etwas komplizierte Konstruktion, die allerdings interessante Verhältnisse beim Verschwinden schnellwachsender Flächen zeigte, wurde verworfen.

An sich hat jede Stufe andere Kristallisationsbedingungen gehabt, und damit gleicht also nicht eine Tracht der anderen. Es wurde versucht, aus der Summe der einzelnen Typen jeweils einen »mittleren Normalkristall« zu zeichnen, der gewissermaßen den Idealtypus einer jeden Tracht darstellen soll. Oft war es schwierig, überhaupt zu solch einem Normalkristall zu gelangen, da die Kristalle der gleichen Stufe zu große Unterschiede zeigten. Da mußten zur Wiedergabe der Trachtbilder mehrere Kristallzeichnungen dienen, deren genetische Verwandtschaft aber trotz der Übergänge ohne weiteres zu erkennen ist. Die Kopfbilder der Kristalle innerhalb einer Paragenese wurden unter dem Schneiderhühnschen Aufbereitungsmikroskop im Netzkular kanten- und winkelgetreu gezeichnet. Die Vergrößerungen sind 40—80fach. Der Normalkristall entstand aus dem ungefähren Mittel der so erhaltenen Längenwerte.

Die eigentlichen Messungen der Z.D. erfolgten auf zweierlei Art. Erstens nach dem Verfahren von Chudoba (3) auf dem einkreisigen Goniometer mit Mikrometerokular. Diese Methode hat sich als sehr gut erwiesen, zumal die Kristalle von geradezu idealen Flächen und Kanten begrenzt waren. Leider war hier der Größe der Kristalle eine Grenze gesetzt, da das Mikrometerokular nur einen bestimmten Messungsbereich aufwies. Diese größeren Kristalle kamen in die Mikrometerschraube, die eine Trommel von $\frac{1}{100}$ mm Teilung trug, und die eine Ablesungsgenauigkeit von $\frac{1}{500}$ mm zuließ. Es wurden auch einige bereits am Goniometer nach oben genannter Methode vermessene Kristalle mit diesem Schraubenmikrometer der Kontrolle halber nachgemessen.

Zum Schluß sei noch einiges bemerkt über die Reihenfolge der Formenbezeichnungen in den Tabellen. Zwei Möglichkeiten standen zur Wahl. Es konnten die Flächen gruppenweise nach ihren Zonen geordnet werden, wodurch eine augenfällige Charakterisierung der Paragenesen durch Fehlen oder Hervortreten gewisser Zonengruppen erreicht worden wäre. Trotzdem wurde die andere Art, die der allgemeinen Formenpersistenz nach Höhe der Prozente gewählt (Fig. 35). Um die Zonenverbände der verschiedenen Paragenesen gebührend in den Bereich der Betrachtung einbeziehen zu können, wurden Tabellen mit den jeweiligen Dreiecksprojektionen angefertigt, die eine bessere Übersicht gewähren, als es bei zonarer Anordnung der Flächen der Fall gewesen wäre. In diesen Tabellen wurden, wie üblich, nicht nur die Zonen ihrem Wert nach durch Strichstärke betont, sondern auch die Flächen durch Größe der Pole, ihrer Persistenz entsprechend, behandelt. (Fig. 27—32.)

Den beschriebenen Paragenesen und Trachten ist je eine schematische Stufenskizze in ungefährer Naturgröße beigegeben. Statt langatmiger Stufenbeschreibungen sollen sie einen Überblick geben über Assoziation und Sukzession der einzelnen Paragenesen. Da sie jeweils aus mehreren Stufen kombiniert sind, stellen sie keine naturgetreue Abbildung von Einzelstufen, sondern nur ein Typenschema dar. Auch die Darstellung der Kristallformen auf diesen Abbildungen ist nur schematisch zu werten.

Die auf diesen Paragenesenskizzen verwandten Signaturen sind auf Fig. 2 zusammengestellt.



Fig. 2.

Olivenitparagenese.

I. Tracht.

Zur Untersuchung der Trachten der Olivenitparagenese wurden zwei große Stufen verwandt, von denen jede mit zahlreichen Kupferlasurkristallen besetzt waren. Sie wurden zur Messung den beiden Stufen entnommen.

Die Stufen stammen aus der IV. Abbausohle der östlich ausspitzen Hangendgrenze des Osterzkörpers, der sogenannten (»Olivenitpartie«.) Fig. 3.

Die Auflagerungsfläche bildet ein Gemenge von derbem erdigen Olivenit ($\frac{1}{4} \text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), das einige schlecht begrenzte Azurite I. Generation umgibt. Einige dieser älteren Lasurkristalle sind ganz oder teilweise malachitisiert in der üblichen radialfaserigen Aggregierung, wie es für die Tsumebmine so bezeichnend ist. Die freie Oberfläche der Stufen ist fast gleichmäßig mit einer Kruste von millimetergroßen Olivenitkristallen bedeckt. Einige bis 12 mm große Pseudomorphosen von Malachit nach Kupferlasur I ragen heraus. In den Unebenheiten und Höhlungen der Oberfläche sind Kupferlasurkristalle II. Generation aufgewachsen. Ihre

Größe ist recht verschieden; einige erreichen 40 mm Länge, während der Durchschnitt zwischen 3—6 mm liegt. Meistens finden sich die Kristalle in Scharen zusammen, wahllos durcheinander gewachsen. Es ist anzunehmen, daß der Wachstumsbeginn des Azurits mit dem des Olivenits zusammenfällt.

Die Azuritkristalle II. Generation dieser Paragenese sind zum weitaus größten Teil auf $b(010)$ aufgewachsen. Finden wir einige flach liegende Kristalle, so zeigt sich bei genauerer Betrachtung, daß die Keimablagflächen steil geneigt zur allgemeinen Oberfläche der Stufe lag. Interessant ist, daß diese liegenden Kristalle ihre schmale Seite der Lösung zuwendeten, so daß damit die u. a. bei Holzner (10) erwähnte Eigentümlichkeit bestätigt ist, daß der Mutterlauge die größte Fläche geboten wird. Die Kristalle sind alle nach der b -Achse gestreckt, die sie denn auch, der Drusenregel entsprechend, in die Mutterlauge hinaussenden.



Fig. 3. Schematische Skizze der Olivenitparagenese der Tsumeb-Mine.
(Erklärung siehe Fig. 2.)

Die 11 für die Trichterfassung dieser Paragenese durchgemessenen Kristalle sind säulig, prismatisch gestreckt nach der b -Achse; das eine Ende der Kristalle dient als Aufwachsfläche. Beiderseitig ist kein Individuum ausgebildet. Die Prismenflächen in der Zone der b -Achse sind sehr zahlreich vertreten, ihre Ausbildung ist gut und ziemlich gleichmäßig; es zeigt sich die Neigung, das Prisma etwas flach gedrückt auszubilden durch langsames Wachsen und stärkere Ausbildung der σ -Flächen. Doch finden wir Übergänge von diesem flachen Extrem in fast gleichseitige Säulen. Eine starke Streifung ist stets zwischen $c(001)$ und $r(108)$ bemerkbar. Die Formen am Kopf der Kristalle sind im höchsten Grade vielseitig ausgebildet, wovon die Fig. 4—11 einen Begriff geben.

Die $m(110)$ -Flächen sind im allgemeinen vorherrschend, doch sind auch hier Übergänge vorhanden von einem Gleichgewicht der m -Flächen mit $k(221)$, $x(111)$, oder $w(120)$ bis zur fast alleinigen Beherrschung des Kopfes durch m , der dann nur mit größter Aufmerksamkeit zu fin-

dende andere Formen aufweist. Die beiliegenden acht Kopfbilder typischer Individuen (Fig. 4—11), die winkelgetreu gezeichnet wurden, lassen deutlich die Übergänge erkennen. Wie schon erwähnt, wurden die Projektionen und Zeichnungen auf $b(010)$ gemacht, um möglichst viel Formen im Bild erfassen zu können.

Die Zahl der beobachteten Formen erreicht in dieser Paragenese ihren Höhepunkt. Nicht weniger als 33 verschiedene Flächen wurden gefunden, von denen durchschnittlich etwa 24 Formen an jedem Kristall beobachtet wurden. Diese Flächen sind:

c	a	m	w	l	f	p	φ	σ	M	r	μ	n	Θ
001	100	110	120	023	041	021	201	101	104	108	105	102	101
x	η	R	64	v	h	P	x	k	π	γ	α		
103	302	704	15.0.8	201	221	223	111	221	111	121	121		
e	R	d	ϱ	F	λ	s							
245	241	243	134	207	2.18.3	111							

Trachtbestimmend sind: c , v , m , Θ , σ , 64.

Außer der m -Fläche, die allein für die Kopfausbildung ausschlaggebend ist, liegen diese Flächen sämtlich auf der Längsprismenzone. Kristall 3 weist eine kleine c -Fläche auf; dafür treten v und 64 hervor.

Die Kopfformen sind variabel; außer (110) fallen die Formen $l(023)$, $f(041)$ und $p(021)$ in der senkrecht zur m -Zone liegenden [100]-Zone auf. Diese drei fast stets doppelt auftretenden Flächen machen oft in ihrer Gesamtheit die Größe der m -Flächen aus und sind damit ein wesentlicher Faktor in der Habitus- und Trachtausbildung und sehr charakteristisch für diese Paragenese. Auffallend ist ferner das völlige Fehlen der Fläche $b(010)$; sie ist nicht einmal angedeutet. Entweder bildet die Kante der (110) und (110) den Abschluß des Kopfes, oder wir finden diese Kante durch eine oder zwei $w(121)$ -Flächen abgestumpft. Die Formen s , π , d , R , P , α , γ , λ , h sind zwar oft vertreten, aber meistens nur als kleinste Flächen eine Ecke oder Kante abstumpfend. Ihre Feststellung und Messung war vielfach schwierig.

Trotzdem aber spielen sie in der Persistenzübersicht eine nicht unwesentliche Rolle. Wie die Flächen a , c , m , Θ und σ als habitusbestimmend verbunden mit höchster Persistenzzahl charakteristisch für die Olivenitparagenese sind, so spielen diese kleinen Pinakoidformen als ganz besondere Vertreter auch ihre ausschlaggebende Rolle für die Trachterfassung. Es scheint überhaupt das Kombinationscharakteristikum die auffallendste Personalbeschreibung zu sein; neben der Trachtmessung mit Hilfe der Zentralabstände ist sie unbedingt das typische Merkmal.

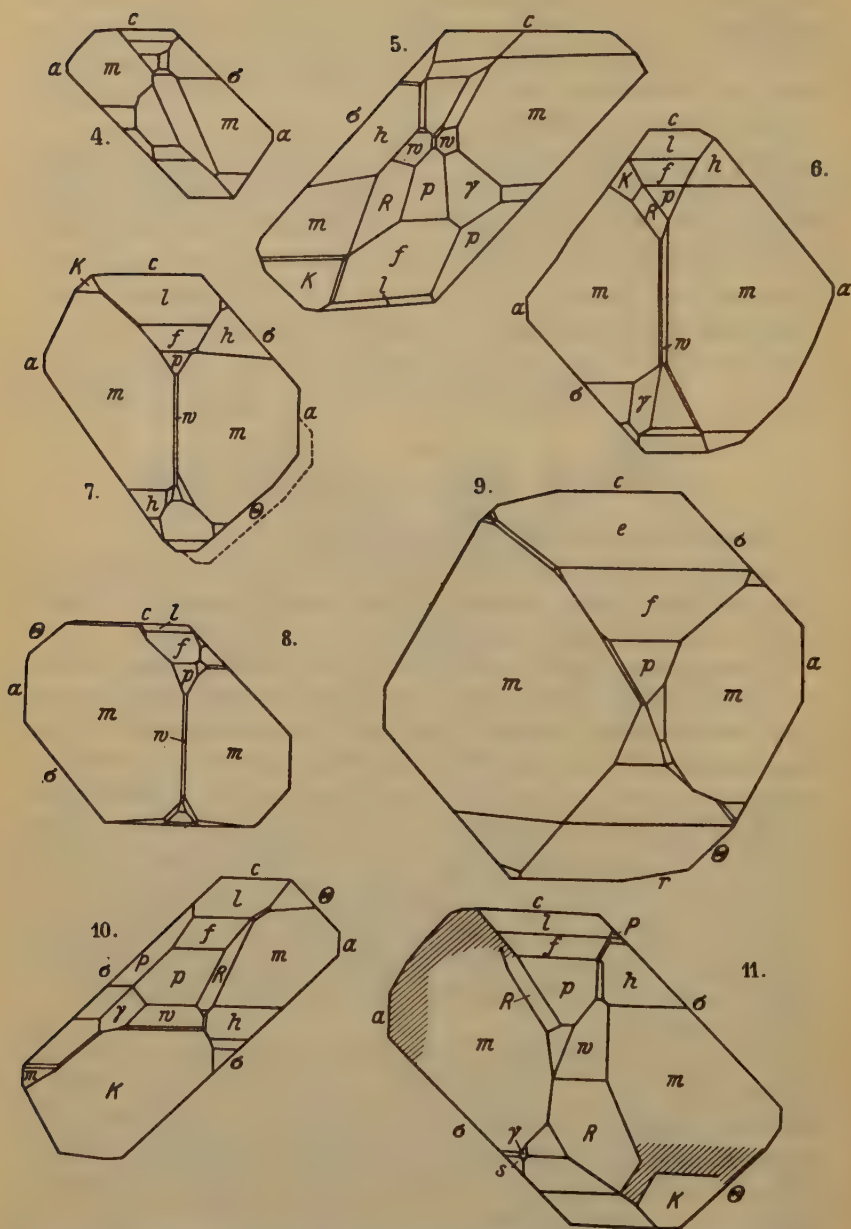


Fig. 4—11. Kopfbilder von Kupferlasurkristallen der I. Tracht von der Tsumeb-Mine.

Die Zahlentafel 7 läßt das ohne weiteres erkennen. Außer den Primärformen fällt im Vergleich mit den anderen Trachten die große Persistenzzahl der Pinakoide auf. Einzigartig für diese Tracht sind: $\lambda(\bar{2} \cdot 48 \cdot 3)$ mit der P.Z. 5,4%, $\pi(\bar{4}44)$ mit 5,4%, $R:(\bar{7}04)$ mit 5,4%, $\mu(\bar{1}05)$ mit 6,8% und $64(\bar{15} \cdot 0 \cdot 8)$ mit 6,8%.

Die Persistenz der trachtbestimmenden Formen ist sehr hoch; Fläche 64 macht eine Ausnahme. Den mittleren Normalkristall dieser I. Tracht zeigt Fig. 42.

Betrachten wir uns die Zonenverhältnisse dieser I. Tracht, so fällt zunächst die Prismen- und Streckungsflächenzone der *b*-Achse auf. Nicht weniger als 45 Formen verteilen sich auf diese [040]-Zone, und damit ist sie die kräftigst entwickelte. Eine auffallende Unterbrechung zeigt

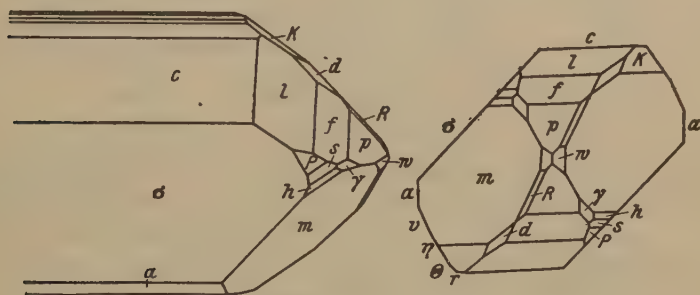


Fig. 42. Normalkristall der I. Tracht. Auf (040) proj.

die [400]-Zone in ihrem Verlauf bei $b(010)$. Ihre Pole mit 98% P.Z. und die l, f, p -Flächen mit 56, 68 und 47,5% messen ihr eine ziemliche Bedeutung zu. Bei den folgenden Trachten ist sie im allgemeinen an sich schon weniger kräftig entwickelt, so daß das Fehlen der (400)-Fläche fast wie eine normale Weiterentwicklung erscheint. Die (111)-Flächen s und x sind Schnittpunkte einiger wichtiger Zonen, auf denen Formen mit starker bis mittler Persistenz liegen. Ziemlich gut ist auch die [210]-Zone ausgebildet, die von (004) über (420) nach (00 $\bar{1}$) läuft. Wenn auch der Pol $w(120)$ nicht so markant erscheint, geben die sieben auf ihr liegenden Flächen ihr doch die gehörende Bedeutung. Erstaunlich hoch ist die Zahl der Flächen, die ein Persistenzminimum von 50% aufweisen; in dem Intervall von 50—100% liegen 49 Formen, eine Menge die für die Olivenitparagenese einzig ist. Ein Drittel hiervon liegt auf der [400]-Zone, während sieben Formen keiner Primärzone angehören; also eine persistenzmäßig starke Anhäufung von Flächen in den höheren Ableitungen bei komplikatorischer Betrachtung (Fig. 28).

Wir kommen nun zu den eigentlichen Trachtbestimmungen durch die Messungen der Z.D. Wie eingangs schon erwähnt, kommen für diese Messungen nur die der [010]-Zone angehörigen Flächen in Frage. Die Übersicht der Z.D.- und R.Z.D.-Werte zeigt, bis zu welchem Grade

Zahlentafel 3. I. Tracht. (Olivinitparagenese).

Z.D.- und R.Z.D.-Werte.

	c	a	σ	Θ	φ	κ	Bemerkungen
	001	100	101	101	201	103	
Z.D.	0,75	0,81	0,41	0,90			
1	1	1,08	0,54	1,20			
R.Z.D.							
2	0,72	—	0,466	1,07			
	1		0,64	1,48			
3	0,83	0,835	0,689	0,833		0,788	
	1	1,01	0,83	1,004		0,904	
4	{ 1,638	0,668	1,037	1,663			Stark verwachsenes Doppelindividuum
	1	0,408	0,633	1,015			
5	1,060	1,753	1,037	1,656	1,570		
	1	1,653	0,978	1,562	1,481		
6	2,10	2,201	2,061	2,141		2,043	Großer, fast gleichseitiger Kristall
	1	1,048	0,981	1,019		0,995	
7	0,833	1,038	0,527	1,115	1,150		
	1	1,246	0,632	1,338	1,381		
8	0,803	0,978	0,610	0,991	1,029		
	1	1,22	0,759	1,234	1,281		
9	0,424	0,533	0,287	0,578	0,577		
	1	1,257	0,677	1,351	1,361		
10	1,017	1,475	1,079	1,380	1,521	1,40	
	1	1,45	1,061	1,357	1,494	1,376	
11	1,750	3,15	1,705				
	1	1,8	0,975				
	1	1,34	0,81	1,28	1,40	1,10	Mittlere R.Z.D.

die Genauigkeit getrieben werden darf, um auf Grund der R.Z.D.-Werte noch auf gemeinsame Tracht und Paragenese schließen zu können. Wenn auch bei diesen unter so wechselvollen Verhältnissen entstandenen Kristallen die Kombinationsausbildung eine wesentliche Rolle spielt, so sind

auch die Werte der R.Z.D. nicht weniger ausschlaggebend für diese Tracht. Nicht immer war Fläche und Gegenfläche vertreten, so daß nur c , α , Θ , σ zur Messung in Frage kamen; die Formen v und α lieferten nur einige Werte, die in der Übersicht keine Rolle spielen. Wegen ihrer 100% Persistenz wurde (004) dazu benutzt, um die reduzierten Z.D. (R.Z.D.) zu liefern. Sie wurde also $= 1$ gesetzt. Auffallend sind die R.Z.D. des sechsten Kristalls. Wie schon sein Kopfbild zeigt, ist er fast gleichseitig ausgebildet; die Flächen stehen sozusagen im Gleichgewicht. Im Verhältnis zu seinen Querdimensionen ist seine Länge auffallend gering. Im Gegensatz zu ihm steht Kristall 4, bei dem der niedrigste R.Z.D.-Wert für σ gefunden wurde. Bei Nr. 40 sind die Verhältnisse umgekehrt.

Im allgemeinen lassen die R.Z.D.-Werte aber eine gute Übereinstimmung erkennen; jedenfalls genügen die durch die Reduktionsmethode ermittelten Zahlen, um die I. Tracht im Vergleich mit den folgenden eindeutig charakterisieren zu können (Zahlentafel 3 und 8).

Mottramitparagenese.

II. Tracht.

Die Stufen dieser Paragenese sind unter sich ziemlich gleichmäßig, und die gemessenen Kupferlasurkristalle haben eine recht gute Tracht-übereinstimmung (Fig. 43).

Die Stufen stammen ebenfalls wie die der ersten Paragenese aus der »Olivinitpartie« in der östlichen Ausspitzung des Osterzkörpers auf der

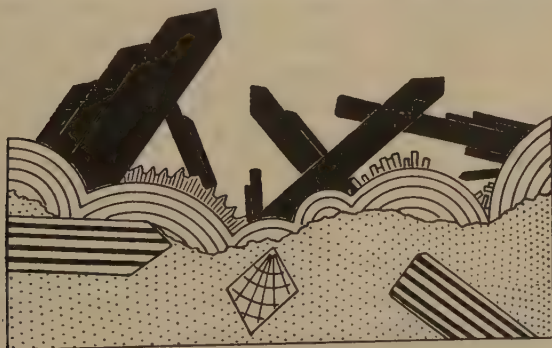


Fig. 43. Schematische Skizze der Mottramitparagenese.

IV. Abbausohle. Paragenetisch ist der Unterschied dieser gegenüber der erstbeschriebenen Vergesellschaftung dadurch gekennzeichnet, daß das Kupfer-Blei-Zink-Vanadat Mottramit als wesentliches Mineral und in engster zeitlicher und räumlicher Verknüpfung mit den gemessenen Kupferlasurkristallen auftritt. Die Unterlage der Stufen besteht aus dichten,

zelligen oder erdigen grasgrünen Arseniaten, meist wohl von bayldonit-ähnlicher Zusammensetzung, aber auch mit derbem und erdigem Olivenit untermengt. Die arsenigen Massen umschließen wieder Einzelkristalle von Kupferlasur der I. Generation, die zum Teil schon wieder malachitisiert sind. Darüber ist eine dichte Kruste von traubig-warzigem, radialfaserigen Mottramit. Auf ihn setzten sich kleine, prismatische Mimetesitkristalle. Sie sind heute fast völlig pseudomorphosiert. Entweder sind sie ihrer ganzen Masse nach in ein bayldonitähnliches Arseniat umgewandelt, oder sie haben eine Perimorphose von Malachit und Bayldonit, und innen sind sie hohl. Etwa gleichaltrig mit diesen Mimetesitpseudomorphosen sind die Kupferlasurkristalle II. Generation. Sie sitzen meist auf dem Mottramit auf. Diese Kupferlasurkristalle nun, von denen sich einige auch auf den Perimorphosen absetzten, wuchsen über den Mottramit hinaus und bildeten zum Teil bis 4 cm große Kristalle, die wirt durcheinanderwachsend sich auch oft gegenseitig als Unterlage dienten. Ihre Ausbildung ist infolge nachträglicher Anätzung schlecht; nur wenige, bis 8 mm lange Individuen konnten zur Messung benutzt werden. Sie sind flach, nach $b(010)$ gestreckt und zeichnen sich durch intensivste Streifung der Prismen-Zone (010) aus. Ein großer Teil dieser Kristalle ist nachträglich stark angeätzt worden. Es scheinen also in diesem Teil des Vorkommens sehr

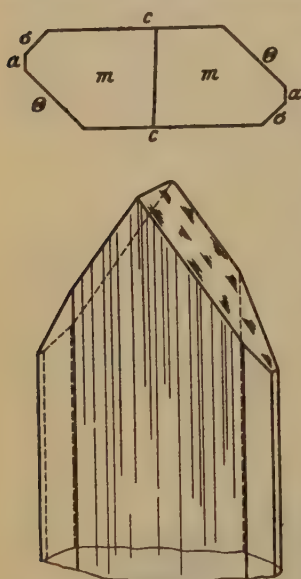


Fig. 14.
Normalkristall der II. Tracht (010) .

An sonstigen akzessorisch auftretenden Mineralien seien noch grüne Arseniate genannt, ferner Olivenit, Linarit, Brauneisen, kugelfunde, bis 3 mm große Malachitknollen und Nontronit.

Bei Betrachtung dieser Paragenese fällt sofort die Ähnlichkeit mit der I. Tracht auf, die ja an derselben Stelle vorkommt. Wieder sind die Kristalle nach der b -Achse gestreckt, und ebenso finden wir das Prisma flach ausgebildet; nur scheint beides in noch stärkerem Maße betont zu sein. Was uns aber dazu zwingt, diese Kristalle als einen eigenen Typ der II. Tracht anzusehen, ist außer den erwähnten Eigenschaften eine eigene Kopfausbildung, die häufige Prismenstreifung, ferner Lösungsformen und Habitusunterschiede. Die Trachtwerte der Z.D. kamen, den Beobach-

tungen zufolge, erst in letzter Linie in Frage. Wie aus der Stufenbeschreibung hervorgeht, ist Olivenit ein gelegentliches Begleitmineral; da ist die Ähnlichkeit mit Tracht I rein phänomenologisch genommen durchaus nicht verwunderlich. Ja es zeigen sich sogar interessante Übergangsformen in den zwölf durchgemessenen Kristallen, deren Eigenheiten durch diese Paragenese begründet werden können. Die Kristalle 1 und 5 sind solche Ausnahmen; sie entstammen einer Stufe, die feinst verteilte Olivinitsubstanz enthielt. Zunächst ist an diesen Kristallen keine bzw. nur geringe Streifung vorhanden. Lösungsformen sind an Nr. 4 nur noch eben nachweisbar; ferner, und das ist ein sehr wesentliches Charakteristikum, treten die $m(110)$ -Flächen etwas zurück und machen den in diese Tracht nicht hinein gehörigen l - f - p -Formen Platz. Ebenso finden wir am Kopf $w(120)$ und $R(\bar{2}41)$, Flächen, die wie die eben genannten nicht dieser, sondern der I. Tracht eigentümlich sind. Was die beiden Kristalle aber doch wieder zu dieser Tracht gehörig bestimmt, ist außer den später zu erwähnenden Z.D.-Werten die allgemeine Formenarmut am Kopf und im Aufbau des Prismas (Zahlentafel 4).

Zahlentafel 4. II. Tracht. (Mottramitparagenese).

Kristall	Z.D. c	R.Z.D. a	R.Z.D. σ	R.Z.D. θ	Bemerkungen
1	0,256	4,43			
2	0,640	4,86	4,22	0,954	
3	0,828	4,94			
4	0,425	3,42	~ 3		
5	0,83	4,84	$\sim 2,5$	0,71	
6	0,743	3,26	2,39	0,84	
7	0,204	3,24		0,74	
8	0,54	3,3	2,63		
9	4,189	2,74	2,53	0,88	
10	0,538	2,8	2,43		
11	0,43	3,35			
12	0,459	3,38	2,73		
	4	2,94	2,39	0,84	Mittlere R.Z.D.

Nicht mehr als 22 verschiedene Formen wurden beobachtet. Und zwar haben nur sechs davon eine Persistenz über 50%. Mit diesen Minimalwerten steht die II. Paragenese einzig da. Die Tabelle 7 läßt das deutlich erkennen, eindeutiger jedenfalls, als die Werte der Z.D. diese Kristalle von den übrigen Trachten unterscheiden. Der Längsprismen-Zone [040] gehören neun Formen an, die aber durchaus nicht in dieser

Zahl an einem Kristall vertreten sind; im Durchschnitt sind die Formen c , a , Θ , σ , η , x diejenigen, die das Prisma bestimmen.

Die Längsstreifungen verschonen a vollkommen, c selten; alle andern Flächen unterliegen ihnen teilweise bis zur Unkenntlichkeit. Die starke Riefung in dieser Paragenese ist ein weiterer Beweis für die Annahme Chudoba's (6), der sie immer denjenigen Zonen zuschreibt, die als wichtigste am Kristall die Hauptentwickelungszone darstellt. Und in der Tat ist ja auch dies Prisma mit seinen hohen Persistenzwerten die Entwicklungsrichtung, von der jede andere Zonenbildung fast völlig unterdrückt wurde. Mit dem Augenblick, wo durch Flächenanhäufung am Kopfende des Kristalls weitere Zonenbildung ermöglicht wurde, nahm mit der Abnahme der herrschenden Wichtigkeit der Prismenzone automatisch die Kombinationsriefung am Prisma ab. Ich konnte sogar soweit gehen, daß ich aus der Habitustabelle der Kombinationen jeweils nach der Häufigkeit gewisser Pinakoidflächen auf Vorhandensein oder Zurücktreten der Riefung schließen konnte.

Der Kopf wird, wie eingangs schon erwähnt, fast völlig von den beiden m -Flächen beherrscht; diese Flächen sind stets angeätzt, (Nr. 5 bildet eine Ausnahme) sodaß die Reflexe im Goniometer unbrauchbar wurden. Diese Ätzerscheinungen, einzig in dieser Tracht, greifen weiter um sich und zerstören gelegentlich kleinere Formen, sodaß der Kopf ein fast abgerundetes Aussehen erhält. Die Kante zwischen $+m$ und $-m$ ist selten angedeutet; nur in Nr. 4 und 5 ist sie gut genug, um auch noch der $w(120)$ -Fläche eine Existenzmöglichkeit zu geben. Die Kristalle 2, 3, 4, 8, 9, 40, 44, 42 sind an ihrem Prismenende nur mit m ausgestattet; es fehlt den meisten von ihnen auch jede nur angedeutete Seitenpinakoidform, deren Anzahl sehr gering ist. Diese Kristalle stellen das Primitivste dar, was überhaupt das aufgewachsene Material zu bieten hat. Die andern Pinakoidformen sind teils aus der I. Tracht bekannt (R , e 245), teils neu für die Mottramitparagenese (δ , ω , ϵ , τ); klein, zurückgeblieben und verkümmert erschwerten sie oft ihre Identifizierung.

Die trachtbestimmenden Formen sind nicht sehr einheitlich in ihrem Auftreten; jedenfalls entbehren sie des typischen Merkmals, wie wir es von der σ -, Θ - oder m -Fläche der I. Tracht kennen. Zum Unterschied von dieser ist die Basis c nur in zwei Fällen bestimmend für die Tracht, a tritt zweimal hervor. Sonst aber wird die Säule nur durch Θ beherrscht wie der Kopf durch m . (Zahlentafel 7). Den Normalkristall dieser Tracht zeigt Fig. 44.

Über die Persistenzen sei noch gesagt, daß sie sich sehr extrem verhalten; wir kennen keine Übergänge. 100% für c , a , m und Θ , über 50% für σ und η , der Rest übersteigt nicht 46%; die zu ihm

gehörenden Formen traten nur ein- oder zweimal auf. Die Persistenz der trachtbestimmenden Formen ist sehr hoch, wodurch ihre Wichtigkeit unterstrichen wird.

Die Zonenverhältnisse sind sehr unwesentlich in dieser Tracht; denn die große Flächenarmut entzieht ihnen Zweck und Wert. Ein großes Minus auf dieser Seite bedeutet ein Plus für die Charakterisierung der Tracht. Die völlige Zwecklosigkeit der Zonendiskussion sagt also genug. (Fig. 29.)

Zu den Werten der Z. D. sei gleich anfangs gesagt, daß die Messungen zum Teil unvollkommen sind. Das hat seinen Grund in der schlechten Ausbildung der Kristalle; Streifungen und Lösungserscheinungen hinderten oft die Messung oder machten sie sogar unmöglich. Trotzdem sind Werte gefunden worden, denen wir uns mit allerdings etwas herabgeschraubten Anforderungen nähern können. Aus der Zahlentafel 4 ist ersichtlich, daß die Schwankungen der R. Z. D.-Werte erheblich sind. Sie wurden durch die Reduktionsmethode erhalten. Der Mittelwert 2,94 für die a -Fläche zeigt bei einigen Kristallen eine auffallende Abweichung. Reichlich hoch erscheint er bei Nr. 4 mit 4,43; die Ursache ist nicht zu deuten. Nr. 2, 3 und 5 bleiben unter 2,0; auch dafür ist kein Grund zu finden. Die σ -Werte halten sich ziemlich an den Durchschnitt; \ominus war nur in einigen Fällen meßbar. Auch findet die flache Ausbildung des Prismas ihre Erklärung in den R. Z. D.-Werten.

Zeisiggrüne Arseniat-Paragenese.

III. Tracht.

Bei diesen im wesentlichen aus wasserhaltigen $Cu—Pb—Zn$ -Arseniaten bestehenden Stufen handelt es sich um direkte Oxydationsprodukte von Kupferarsenfablerz und Enargit. Die schwammigen, erdigen Massen mit einigem Wassergehalt sind Arseniate und Vanadate des Cu , Pb und Zn . Die Stufen entstammen dem mittleren Teile des Ost-Erzkörpers, auf der IV. Förder- und Abbausohle. Nach unten zu, schon auf der V. Sohle, waren hier sehr reine unzersetzte Fahlerzpartien anstehend. (Fig. 15.)

Die lebhaft zeisiggrüne Unterlage ist teils derb und dicht, teils erdig und zerreiblich, teils porös-zellig. Die tafeligen Azuritkristalle sitzen entweder isoliert auf oder in dicht aufeinander gewachsenen Gruppen, bei denen es unmöglich war, die zur Messung dienenden Individuen zu entnehmen. Die Art der Aufwachsung ist ziemlich regelmäßig; es scheint meistens die Tendenz vorzuliegen, die Tafelflächen möglichst steil zu stellen. Damit ist die von Holzner aufgestellte Drusenregel wieder bestätigt. Die Aufwachsungsflächen sind demnach vor allem $m(110)$, $h(221)$, $k(\bar{2}21)$ oder $\phi(201)$. Die Ausbildung der Formen ist i. A. gut und gleich-

mäßig. Da die Auflagefläche gewöhnlich eine der kleinsten ist, zeigen die Kristalle eine sozusagen allseitige Ausbildung. Sie sind zum Teil von den grünen Arsenmassen eingefaßt und umhüllt, so daß als Lösungs-



Fig. 15. Schematische Skizze der zeisiggrünen Arseniatparagenese der Tsumeb-Mine.

genossen des Azurit diejenigen der Arseniate angenommen werden können. Innen finden sich einige Pseudomorphosen von Malachit nach Azurit, die die ältesten Bildungen an den Stufen zu sein scheinen. Die gemessenen Kristalle stammen von verschiedenen Stufen, deren Ähnlichkeit aber auf gleiche Entstehungsbedingungen rückschließen läßt.

Zahlentafel 5.

R.-M.
R.-Z.-D.-Werte.

Kr.	Z.D. c	$\frac{m_1}{c}$	$\frac{m_2}{c}$	$\frac{c}{c}$
1	0,862	2,82	2,15	1
2	0,97	2,86	2,35	1
3	0,82	2,89	2,62	1
4	0,729	2,975	2,29	1
5	0,796	2,19	2,13	1
6	0,90	3,12	3,05	1
7	1,246	2,39	2,02	1
8	0,83	2,91	2,36	1
9	2,143	1,88	1,78	1
Mittel		2,617	2,305	1

$$\text{R.Z.D. } \frac{m_1}{m_2} = 1,135.$$

$$\frac{m}{c} = 2,461.$$

Qu.-M.
Tabelle der R.Z.D.-Werte.
III. Paragenese.

Kr.	Mittlere R.Z.D.	$\frac{m_1}{\text{R.Z.D.}}$	$\frac{m_2}{\text{R.Z.D.}}$	$\frac{c}{\text{R.Z.D.}}$
1	1,655	1,569	1,125	0,522
2	1,800	1,268	1,269	0,539
3	1,711	1,380	1,262	0,479
4	1,480	1,460	1,123	0,493
5	1,390	1,259	1,208	0,572
6	2,060	1,362	1,338	0,438
7	2,220	1,415	1,181	0,565
8	1,682	1,445	1,160	0,493
9	3,292	1,221	1,155	0,652
Mittel		1,372	1,202	0,528

$$\text{R.Z.D. } \frac{m_1}{m_2} = 1,144.$$

$$\frac{m}{c} = 2,44.$$

Wie in der Stufenbeschreibung schon erwähnt wurde, sind die Kristalle dieser Paragenese flach und tafelig. Die durch die $c(001)$ -Fläche bestimmte Tafelform ist bei allen auf den Stufen beobachteten Kristallen gefunden worden. Die neun durchgemessenen Kristalle zeigen eine gute Einheitlichkeit im Aussehen. (Zahlentafel 5.)

Natürlich sind auch hier Übergänge oder »Fehlformen« vorhanden; aber eigentlich weniger durch das Wachstum selbst bedingt als durch gegenseitige Verwachsung. Um diese Wachstumsstörungen wurde am Goniometer und Schraubenmikrometer vorsichtig herumgemessen. Die Tendenz des An- und Verwachsens ist gerade in dieser Tracht besonders ausgeprägt. Die Größe der Kristalle schwankt in den Tafeldicken zwischen 1,4—4,2 mm, in der Längs- bzw. Quererstreckung zwischen 3,3—8 mm.

Der Formenreichtum ist gering; jedoch kommen von den 26 gefundenen Flächen nicht weniger als 18 mit einer Persistenz von über 50 % vor. Die Formen ζ und β sind bisher noch nicht erwähnt worden; sie sind hier am häufigsten vertreten. (Zahlentafel 8.)

Trachtbestimmend ist nur eine Form, und das ist die Basis c ; sie beherrscht unumschränkt alle andern Formen. Oft ist sie stark gestreift und mit Subindividuen bedeckt, so daß die goniometrische Messung große Schwierigkeiten bot. Die Streifung der Basis ist ein allgemeines Merkmal, das sie in allen Trachten sofort auffinden läßt. Bei Nr. 2 ist die sonst so seltene Θ -Fläche übermäßig stark entwickelt, was in Zahlentafel 7 vermerkt wurde. Die m -Flächen, die die Tafel seitlich begrenzen, teilen sich in ihre untergeordnete Rolle oft mit den h , k oder s -Flächen, die sie abstumpfen. Auch die Ecken werden abgestumpft, und zwar symmetrisch die $\pm a$ -Ecken, mehr oder weniger unsymmetrisch die $\pm b$ -Ecken, an denen wir oft eine Anhäufung von Pinakoiden vorfinden. Hierhin gehört die β und γ -Fläche, die die Persistenzzahlen (P. Z.) 100 % erreicht. Auffallend hoch ist die P. Z. der anderen Pinakoide, wie s , d , x , δ und α , die in ihren Werten nicht unter 66 % kommen. Außer der c -Fläche betragen auch noch die P. Z.-Werte von a , m , f und l 100 %. Θ bleibt mit 33 % in dieser Tracht am weitesten zurück.

Durch die Art des Aufbaues dieser Kristalle kommt sowohl durch die Flächen als auch durch die Zonen eine Anlehnung an pseudotetragonale Verhältnisse zustande. Nicht allein deshalb, weil die Hauptformen c und m annähernd orthogonal zueinander stehen oder die verhältnismäßig oft vertretenen Formen σ , h , s , x , u , k , f und Θ ungefähr die Ecken und Kanten um 45° abstumpfen. Es sind vor allem die Zonen derartig betont, daß man sie als hypotetragonal bezeichnen könnte. Es tritt die in der I. und II. Tracht so überaus starke $[010]$ -Zone weit zurück; dafür sind die $[110]$ und $[1\bar{1}0]$ -Zonen gut ausgebildet. Sie schneiden

sich im Winkel von 82 bzw. 98° und werden halbiert durch die senkrecht aufeinanderstehenden [400] und $\bar{[410]}$ -Zonen. Wenn auch in einer später zu besprechenden Tracht die Anlehnung an höhere Symmetrie deutlicher hervortritt, so darf sie in dieser Tracht nicht unerwähnt bleiben. Nebenstehende Fig. 16 läßt die Zonenverhältnisse etwas plastischer hervortreten (siehe auch Fig. 30). Die Flächen w , R und q mit den niedrigsten Persistenzwerten liegen außerhalb dieser hervorgehobenen Zonen, womit die obige Annahme bestärkt wird. Der Hauptschnittpunkt dieser Zonen liegt in c , die uns ja als wichtigste Fläche bekannt ist.

Die fast allseitige Ausbildung der Kristalle ermöglichte es, die eigentlichen Trachtmessungen mit Hilfe der Z. D. auf andere Weise als bisher vorzunehmen. In den beiden ersten Trachten konnten diese Messungen

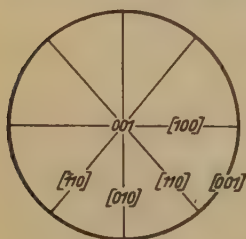


Fig. 16.

wegen einseitiger, prismatischer Ausbildung nur durch die Reduktionsmethode erfolgen. Die uns in dieser Paragenese vorliegenden Kristalle forderten auf Grund ihrer Ausbildung zu einer andern Messungsmethode heraus. Und um so eher wurde das Problem diesmal von einer andern Seite angefaßt, um durch Vergleiche die Genauigkeit und Tauglichkeit der verschiedenen Methoden nachprüfen zu können. Die Radiusmethode von Becke konnte aus zwei Gründen nicht angewandt werden. Erstens waren die Kristalle an sich durch ihre verschiedentlichen Subindividuen wenig dazu geeignet, ein genaues Volumen durch Gewichtsbestimmung zu liefern. Zweitens hat sich gezeigt, daß diese Methode im Vergleich mit der sogenannten Querschnittsmethode zu hohe Werte liefert. Chudoba (5) wies nach, daß sich durch die räumlichen Beziehungen ein Ungenauigkeitsfaktor in Form des Radius einschleicht, und das außerdem die Genauigkeit der Werte leidet, indem der genannte Faktor im Kubus auftritt. Wohlgermerkt sind die Werte der Radiusmethode im Verhältnis richtig und durchaus miteinander vergleichbar. Da aber der Radius der kristallvolumgleichen Kugel kleiner ist als die R. Z. D., erhalten wir durch Divisionen die höheren Werte.

Die von Chudoba (1927) angegebene Methode der Querschnitte wurde mit gutem Erfolg an den Kristallen dieser Tracht durchgeführt. Das Prinzip und die Anwendung ist ebenso klar wie einfach. Wir denken uns einen Idealkristall, dessen Flächen gleiche Z. D. haben, winkelgetreu in drei zueinander senkrecht stehenden Ebenen zerschnitten, deren Lage nach Zweckmäßigkeitsgründen gewählt wird. Die Ansicht dieser Schnittebenen stellt die Querschnitte vor, deren Flächeninhalte wir geometrisch

ermitteln. Auf Millimeterpapier tragen wir nun für verschiedene Z. D.-Werte und Flächeninhalte die entsprechenden Punkte dieser äquidistanten Normalkristalle auf und erhalten eine Kurve zweiten Grades, aus der wir für alle Zwischenwerte die Z. D. oder Inhalte bestimmen können. Diese Kurve wenden wir nun für unsere gemessenen Kristalle an, indem wir mit Hilfe der ermittelten Z. D. und einer winkelgetreuen Zeichnung den Gesamthalt ΣJ aller Querschnitte bestimmen; es läßt sich dann

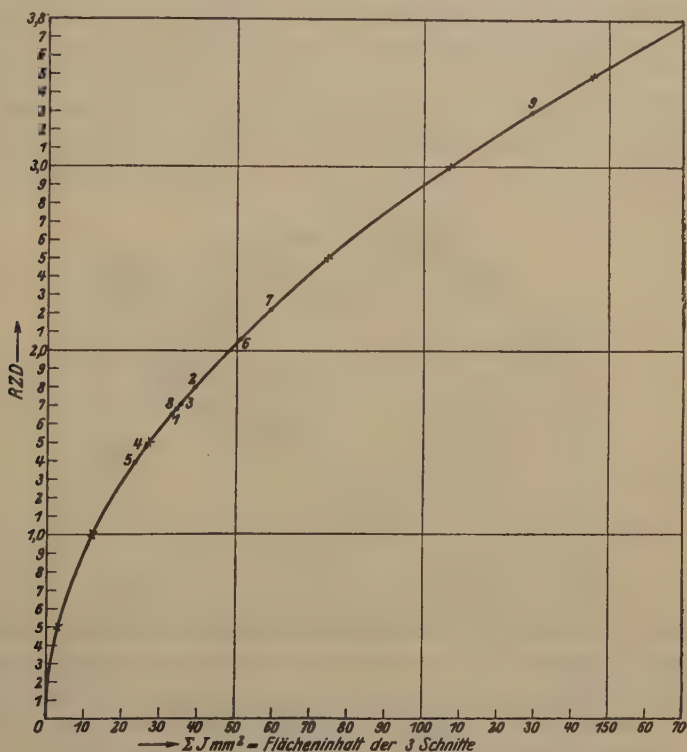


Fig. 47. Diagramm der Flächeninhalte ΣJ bei äquidistanten Z.D.

ohne weiteres die R. Z. D. ablesen, also diejenige Zentralsdistanz, die vorhanden wäre, wenn jede Fläche gleichmäßig schnell gewachsen wäre. (Fig. 47.)

Diese Methode wurde also angewendet. Die in zehnfachen Vergrößerung konstruierten Querschnitte jedes Kristalles gewährten eine genügende Genauigkeit dieser graphischen Methode. Ebenso wurde die Vergleichskurve groß genug gezeichnet, um für $\frac{1}{100}$ Z. D. garantieren zu können. Die durch Messung gefundenen Z. D. der c , m^1 und m^2 -Flächen wurden

durch die relativen Z. D.-Werte dividiert. Sie sind in Zahlentafel 5 ersichtlich und zeigen eine recht gute Übereinstimmung. Zum Vergleich ist eine Übersicht der durch die Reduktionsmethode errechneten R. Z. D.-Werte beigelegt. Sie sind absolut genommen selbstverständlich höher, da der Divisionsfaktor Z. D. von c niedriger ist als im erwähnten Normalkristall; das äußert sich in der Zahlentafel, wo der R. Z. D.-Wert unter 0 liegt. Die relativen Verhältnisse der an sich gleichwertigen m -Flächen (410 und 4 $\bar{1}$ 0) der ersten und zweiten Methode wurden gegeneinander ausgespielt in der Weise, daß ihre Mittelwerte aus jeder Methode miteinander dividiert wurden. In der Qu.-Methode ist dies Verhältnis von $m^1:m^2=1,441$, in der andern $=1,435$. Das geringfügige Intervall von $\frac{6}{1000}$ sagt genug für die Genauigkeit. Auch die c -Werte

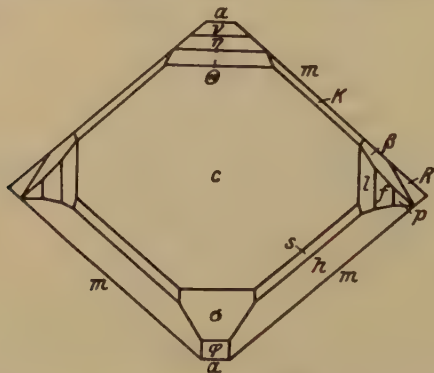


Fig. 48. Normalkristall der III. Tracht. Auf (004) proj.

lassen einen Vergleich zu. Dividieren wir das arithm. Mittel der beiden mittleren m^1 - und m^2 -R. Z. D. jeweils durch c , so ergibt sich in der ersten Methode $= \frac{1,287}{0,528} = 2,44$ und in der zweiten Bestimmung $= \frac{2,461}{1} = 2,461$.

Hier beträgt die Differenz $\frac{2}{1000}$, die durchaus entschuldbar ist.

Den Normalkristall dieser Tracht zeigt Fig. 48.

Grasgrüne Arseniat-Paragenese.

IV. Tracht.

In der grasgrünen Paragenese können wir eigentlich 2 Trachten unterscheiden. Einerseits sind diese grünen arsenigen Massen, welche die unmittelbare Unterlage der Azurite II. Generation bilden, als dichter Überzug auf hornsteinartigem derbem Mimetesit vorhanden, der von derbem, mehr oder weniger malachitisiertem Azurit I. Generation durch-

setzt ist. Diese erste Gruppe der Stufen trägt größere Kristalle, die fast nie allein aufsitzen, und die sich teilweise in dichten Büscheln von hypoparalleler Anordnung bis zu 2 cm Länge vorfinden. Das spezifische Gewicht dieser Stufen ist sehr hoch. Sie entstammen, ebenso wie die Paragenesen der III. Tracht, der oxydierten Fahlerzpartie in der IV. Abbausohle im Osterzkörper.

Andere Stufen bestehen ihrer ganzen Masse nach nur aus den grasgrünen lockeren Arseniaten, die bei geringer Berührung zerfallen (Fig. 49). Die Zusammensetzung dieses Arseniats ist nach einer Analyse von cand. A. Diefenbach; 6CuO , 2ZnO , $2\text{As}_2\text{O}_5$, H_2O .

Auch die zweite Gruppe dieser Paragenese, die leichten erdigen Arseniate, stammen aus der oxydierten Fahlerzpartie der VI. Sohle im Osten. Während die Stufen der ersten Gruppe mehr aus dem Innern



Fig. 49. Grasgrüne Arseniatparagenese.

der ganzen Partie stammen, wo die ersten Oxydationsprodukte des Fahlerzes sind (besonders der hornsteinartige dichte Mimetesit), fand man die Stufen der zweiten Gruppe mehr an den Außenseiten und am Rand von Spalten und Lösungsdrüsen, also an den wiederholt umgelagerten, ummineralisierten und umkristallisierten Partien.

Die Kupferlasurkristalle sitzen entweder einzeln als prächtige Individuen auf oder sind zu wenigen miteinander wahllos verwachsen. Sie liegen z. T. auf der arsenigen Unterlage in der Ebene ihrer gestreckten *b*-Achse oder stellen ihr Prisma steil in den Raum. Einige Kristalle zeigen begonnene und vollendete Pseudomorphosierung zu Malachit. Bemerkenswert ist, daß viele dieser Pseudomorphosen mit einer hauchdünnen weißen Schicht überzogen sind, deren Zusammensetzung nicht ganz sicher ist. Es handelt sich vermutlich um Zinkrot. Wir haben jedenfalls auf diesen letzteren Stufen ein Material vor uns, das auf Grund seiner exakten und teilweise beiderseitigen Ausbildung sehr gut für Trachtmessungen geeignet ist.

Da die erste Gruppe der Kristalle in dieser Paragenese zu eigentlichen Trachtmessungen nicht geeignet war, soll sie hier gleich eingangs beschrieben werden, damit der zweiten die Trachtwerte angeschlossen werden können.

Für die kristallographischen Messungen wurden 9 Kristalle herangezogen. Fig. 20 zeigt, daß sie tafelig nach der c -Fläche und etwas nach a gestreckt sind. Sie saßen mit einer Fläche auf, die der Zone $[010]$ angehört, so daß die Tafel steil bis senkrecht auf dem Untergrunde stand. Annähernd senkrecht stellten sich stets die dichten Verwachsungsaggregate, die wir mit büschelartig bezeichnen könnten. Die einzelnen hypoparallel verwachsenen Kristalle standen mit ihrer gestreckten a -Achse derartig, daß sie durch einfache Drehung um dieselbe in genau parallele Lage

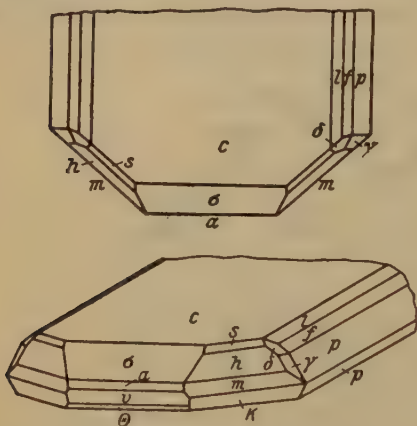


Fig. 20. I. Typus. (004)-Proj.

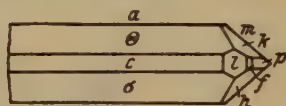


Fig. 21. II. Typus. (004)-Proj.

Fig. 20 und 21. Normalkristalle der IV. Tracht.

gebracht werden konnten. Diese Büschel waren bedeutend größer als die Einzelindividuen, die an sich auch weniger gestreckt, vielmehr breit nach $b(010)$ wurden. Es zeigen sich selbstverständlich auch hier Übergangsformen vom plattigen zum gestreckten und säulenartigen Typus. Doch stets finden wir die Eigenheit ausgebildet, daß die Kristalle sich zu mehreren mit ihren Basisflächen anlagern oder Subindividuen tragen. Die Habitus- und Persistenzentabelle läßt erkennen, daß eine gute Konstanz im Flächenvorkommen vorhanden ist. Außer den Quer- und Längsprismen sind einige Pinakoidflächen vertreten, die aber eine untergeordnete Rolle spielen. Die Formen $f(011)$, vor allem aber $l(023)$ und $p(021)$ begrenzen in den meisten Fällen die Tafeln seitlich. Die $\pm p$ -Flächen bilden eine Kante; nur in einem Falle ist bei Nr. 5 die b -Form (010) gefunden worden, die diese Kante deutlich abstumpfte.

Die trachtgebende Form ist in allen Fällen $c(004)$; jede andere Fläche tritt auf Grund der ausgesprochenen Tafelbildung vollständig zurück. Findet sich $\sigma(404)$ allein vor, so erreicht sie manchmal eine auffallende Größe, $a(400)$ tritt dann zurück, und der Kristall erscheint in dieser Richtung spitzer als sonst.

An den 9 Kristallen wurden 34 verschiedene Formen beobachtet; also ein großer Formenreichtum. 12 Flächen haben eine Persistenz von über 50%, jedoch nur 2 100%. Als seltene Flächen, die nur mit der P.Z. von 11,4% vertreten sind, seien genannt: C :, A :, Σ :, Σ , b , g :, γ , w , P , k . Aus den anderen Trachten sind uns als durchaus nicht selten γ und w bekannt. A :, e : und i sind überhaupt nur hier gefunden worden. Um die Habituseigenschaften noch mehr hervortreten zu lassen, soll noch $e(245)$ erwähnt werden, das mit 55% die höchste P.Z. in dieser Tracht erreicht. Die Basis als trachtbestimmende Form mit 100% P.Z. ist Zentrum und Ausstrahlungspunkt der wenigen, aber stark ausgebildeten Zonen.

Die 3 fast senkrecht aufeinander stehenden Zonen $[004]$, $[400]$, $[040]$ werden von den zwei $[440]$ -Zonen ziemlich genau halbiert. Alle andern Zonenverbände treten trotz einiger Pinakoidflächen stark in den Hintergrund. Trachtmessungen mit Hilfe der Z.D. sind aus oben erwähntem Grunde nicht gemacht worden.

Wir kommen zum zweiten Typus dieser Paragenese, zu einer Gruppe von Kristallen, die kaum merklich tafelig ausgebildet ist, deren wichtigere Trachteigenschaft aber die prismatische Quererstreckung nach $\pm b$ ist (Fig. 24). Es ist also eine ganz ähnliche Wachstumsform wie die der I. und II. Tracht. Wenn dort aber die c -Fläche und teilweise σ oder Θ die flachprismatische Form bedingte, so ist es hier ausschließlich $a(400)$. Meistens rechteckig ausgebildet, zeigt sie brillanten Reflex und ist von ihrer gerieften Nachbarfläche σ sehr gut zu unterscheiden. Der wiedergegebene Normalkristall weicht von keinem der gemessenen 22 Kristalle erheblich ab. Wie aus den Z.D.-Werten ersichtlich ist, spielt σ eine nicht untergeordnete Rolle. Ihre Z.D. sind fast immer nur um ein geringes niedriger als die Z.D. von a ; d. h. also, daß auch σ als Fläche stark ausgebildet ist. Da annähernd symmetrisch zu ihr Θ liegt, die Z.D. von Θ aber stets bedeutend größer ist, so ergibt sich, daß die Kristalle in derselben seitlichen Richtung eine Deformation erfahren haben. Θ ist als Fläche daraufhin auch immer schmaler als σ .

In der Zahlentafel 8 sind die gemessenen Flächen dieser zweiten Gruppe nicht angegeben worden, da dies Material erst später für die eigentlichen Trachtmessungen herangezogen wurde. Einige Worte sollen diese Lücke erklärend ausfüllen. Die Streckungsprismenzone trägt außer

Zahlentafel 6.

Z.D.- und R.Z.D.-Werte der IV. Tracht.

Absolute Z.D.-Werte (Z.D.)						Relative Z.D.-Werte (R.Z.D.)					
Kr.	c	a	Θ	σ	(b)	c	a	Θ	σ	(b)	Vermerke
1	0,273	0,464	0,252	0,446	—	1	0,599	0,918	0,534	—	
2	0,497	0,267	0,462	0,308	4,62	1	0,537	0,931	0,621	3,25	
3	0,497	0,294	0,477	0,292	—	1	0,592	0,962	0,589	—	
4	0,50	0,287	0,479	0,294	—	1	0,573	0,958	0,588	—	
5	0,506	0,323	0,498	0,316	—	1	0,640	0,983	0,624	—	
6	0,534	0,344	0,522	0,287	—	1	0,643	0,976	0,537	—	
7	0,562	0,437	0,522	0,332	—	1	0,775	0,929	0,635	—	
8	0,594	0,502	0,592	0,371	—	1	0,844	0,996	0,627	—	
9	0,605	0,421	0,617	0,427	4,49	1	0,696	1,18	0,707	2,475	verwachsen u. pseudomorph
10	0,613	0,418	0,589	0,317	—	1	0,688	0,962	0,519	—	
11	0,659	0,457	0,512	0,506	4,59	1	0,695	0,778	0,768	2,47	verwachsen
12	0,688	0,376	0,638	0,437	—	1	0,547	0,927	0,637	—	
13	0,823	0,463	0,744	0,429	—	1	0,571	0,903	0,822	—	
14	0,859	0,435	0,752	0,50	2,02	1	0,506	0,876	0,583	2,35	
15	0,838	0,547	0,795	—	2,37	1	0,652	0,95	—	2,79	
16	0,942	0,289	0,727	0,508	—	1	0,308	0,772	0,538	—	
17	1,045	0,651	0,975	0,562	—	1	0,623	0,933	0,536	—	
18	1,088	0,868	1,22	—	—	1	0,797	1,12	—	—	
19	1,43	0,893	—	—	3,446	1	0,623	—	—	2,2	Parallel- verwachsung
20	3,406	2,109	3,30	—	4,50	1	0,618	0,97	—	4,95	
					6,47					4,86	
21	3,45	3,98	3,02	—	6,3	1	1,157	0,874	—	4,83	
22	5,58	3,07	5,0 ~	—	10,4	1	0,55	0,88	—	4,87	
						1	0,626	0,931	0,594	—	Mittelwerte

den c, σ , a, und Θ -Flächen mit 400% P.Z. noch andere Formen wie $v(\bar{2}01)$, $\eta(\bar{3}02)$ und $\mu(\bar{1}05)$. Die Basis ist nie gestreift, was auf das Fehlen der $r(108)$ -Fläche zurückgeführt werden könnte. Ferner sind m, l und f stark vertreten, p oft, b hingegen fehlt immer als Begrenzung des Prismenendes. Die Pinakoide h und k wechseln oft miteinander ab; eine von beiden ist aber stets an der Bildung des Kopfes beteiligt. Außer ihnen treten sporadisch auf: $R(\bar{2}41)$, $u(\bar{2}23)$, $e(\bar{2}45)$ und $x(\bar{1}11)$ bzw. $s(111)$. Die Zonenverhältnisse sind einfach und zeigen starke Anlehnung an höhere Symmetrie. Die Hauptzone ist die der Prismenflächen; stellen wir sie uns als Grundzone in einer Projektion auf (010) vor, so finden wir die Verhältnisse wie in nebenstehender Skizze (Fig. 23) (vgl. auch Fig. 31).

Die Kristalle dieser Stufe, die nicht nur in der Qualität ihrer Flächen geradezu ideal ausgebildet sind, sondern auch in Form und Größe gute Vorbedingungen boten, waren in hohem Maße dazu geeignet, eingehenden Trachtstudien unterworfen zu werden. In der Zahlentafel 6 sind die 22 Kristalle zahlenmäßig in ihren Werten wiedergegeben. Die Z.D.-Messungen am Goniometer nach der Methode von Chudoba wurden an den Kristallen 1—18 vorgenommen, während 19—22 mit der Mikrometerschraube durchgemessen wurden. Vor den Messungen ist das Mikrometerokular wieder geeicht worden, damit die verschiedenen Methoden der Z.D.-Ermittlung die Resultate nicht beeinflussen konnten.

Um außer den relativen Verhältnissen in den Werten der Z.D. und R.Z.D. der Kristalle auch die absolute Größe und Länge in die günstigste Beleuchtung rücken zu können, ist in der Wiedergabe dieser Werte eine größenmäßige Reihenfolge der Z.D. der c -Flächen angestrebt worden. Die Länge konnte, obwohl diese Art der Anordnung günstiger gewesen wäre, nicht gewählt werden, da nur 9 Kristalle ein beiderseitig ausgebildetes Prisma zeigten. Die R.Z.D.-Werte sind durch die Reduktionsmethode erhalten worden, wobei wieder $c = 1$ gesetzt wurde. Leider kam die Querschnittsmethode in dieser Tracht nicht in Frage, da die Ausbildung nicht zweckentsprechend schien.

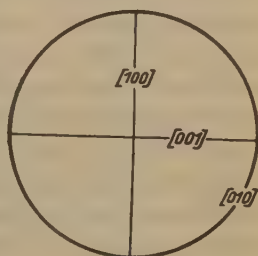


Fig. 23.

Der Versuch, durch Interpolation aus den bekannten Längen einiger Kristalle die Zwischenwerte der restlichen zu ermitteln, führte auf eine interessante Frage, nämlich die der Verhältnisse zwischen Kristalllänge und -breite. Nach Becke (2) soll ein Kristall, der unter gleichbleibenden Bedingungen wächst, in jedem »Lebensalter« auch gleiche R.Z.D.-Werte behalten. Hat aber ein Kristall die Neigung, prismatische oder tafelige Ausbildung anzustreben, sich also von der idealen Kugelform gleichmäßigen Wachstums erheblich zu entfernen, so wird diese Annahme hinfällig. Aus den von Chudoba unternommenen Messungen am Augit aus dem Limburgit im Kaiserstuhl hat sich ergeben, daß die Verhältnisse folgendermaßen liegen. Der Kristallkeim wächst mit der Tendenz zur Säulenbildung im Magma oder in der Lösung zu einem dünnstengelligen Kristall heran, in dem der Quotient von der Z.D. der Säulendicke und der Säulenlänge außerordentlich hoch ist. Erst nach einem gewissen »Alter« zeigt sich, daß er nun beginnt, »in die Breite zu gehen«. Es ist ja auch erklärlich, daß mit zunehmender Länge die Anziehungskraft im Kristallmittelpunkt allmählich immer geringer wird, um die gleich-

mäßige Tendenz der Streckung durch Anlagerung der Teilchen zu ermöglichen. Durch diese Feststellungen am Augit aufmerksam geworden, wurde versucht, in der Fig. 24 die Verhältnisse graphisch übersichtlich zu gestalten. Die Ordinate trägt die Z.D.-Werte der c -Fläche, also der ungefähren halben Prismendicke, die Abszisse die R.Z.D.-Werte der Säulenlänge (virtuelle $\pm b$ -Flächen). Die sich daraus ergebende Kurve wurde erhalten durch Auftragung der in der Zahlentafel 6 wiedergegebenen Z.D.- und R.Z.D.-Werte. Kristall Nr. 15 wurde wegen anormaler Verhältnisse fortgelassen, wie überhaupt auch bei der Ermittlung der Mittelwerte verwachsene Kristalle ausgeschlossen wurden (Kristall Nr. 9, 15, 16, 21). An seine Stelle traten 2 Kristalle, die direkt auf der Stufe gemessen wurden, und deren Werte in der Zahlentafel nicht angegeben wurden. — Diese Kurve erklärt deutlicher als Worte und Zahlen, wie das Wachsen säuliger Kristalle vor sich geht. Sie zeigt keine stetige Krümmung und lehnt sich auch keiner normalen Kurve 2. Grades an. Sie bestätigt in vollstem Maße die Annahme über den Wachstumsvorgang. Leider blieb der Kristall 2 mit einem Gewicht von 0,0018 gr der kleinste; es wäre interessant, den weiteren Verlauf der Kurve an mikroskopischem Material zu verfolgen.

Die Werte der reduzierten Z.D. (R.Z.D.) stimmen gut genug überein. Es war nicht möglich, die Streuungen der R.Z.D. um den Mittelwert in Beziehung zu bringen mit der Größe der Kristalle. In den σ - und Θ -Werten prägt sich die einseitige Deformation der Prismen aus.

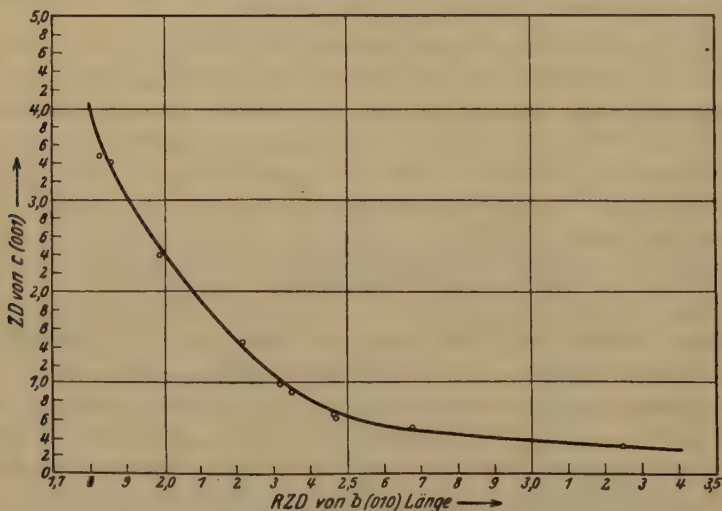


Fig. 24. Wachstumskurve der prismatischen Kristalle.
Verhältnis von Länge und Dicke bei verschiedenem »Alter«.

Anglesit-Cerussit-Paragenese.

V. Tracht.

Die Stufen dieser Paragenese tragen sehr viele und sehr schön ausgebildete Kristalle von Kupferlasur, Anglesit und Cerussit. Auch viel grasgrüner Zinkspat (»Herrerit«) in kleinen Skalenoedern sitzt dazwischen. Hellgrüne Arseniate fehlen.

Alle Stufen stammen von der V. Vöordersohle, aus dem Hauptquerschlag, an der nördlichen Grenze des Aplits gegen den Erzkörper. Dort ist die Überschiebungskluft als offene Lösungskluft ausgebildet, längs der die sulfidischen Erze oxydiert sind, und wo sich prächtige Kristalldrusen vorfinden.

Es lassen sich aus der Menge des Materials etwa drei Gruppen von Stufen herauschälen, die kurz beschrieben werden sollen.

Da sind zunächst Stufen von durch und durch lockerem Gefüge, die überwiegend aus farblosem, feinkristallinem gut ausgebildeten Cerussit bestehen, durchsetzt von Herrerit. Darin sind größere schlecht ausgebildete Anglesite. Das spezifische Gewicht dieser Stufen ist auffallend gering. Die aufsitzenden Azuritkristalle sind vereinzelt und sind oft durchsetzt und überwachsen mit zahlreichen wohl ausgebildeten Cerussiten. Die Verwachsung mit dem Untergrund ist sehr intensiv, aber ziemlich regellos. Im allgemeinen ist die *c*-Achse um etwa 30—60° gegen die Unterlage geneigt.

Der zweite Typus von Stufen ist vor allem gekennzeichnet durch hohes spezifisches Gewicht. Es findet sich viel Anglesit in sehr großen derben Massen, überzogen von Kupferschwärze und Kupferindig. Umgeben sind diese ersten Oxydationskerne von einer lockeren Rinde weiterer Umlagerungsminerale: Cerussit, Brochantit, Linarit, ferner Mimetesit, Hydrozinkit, grüner Zinkspat, Aurichalzit und radialer Malachit. Die nicht sehr gut ausgebildeten, zum Teil schon wieder angelösten Azurite sitzen dicht gedrängt auf und sind innig verwachsen; sie zeigen etwas einfachere Formen als die oben genannten, und nur wenige von ihnen waren für goniometrische Messungen geeignet. Ihre Größe ist von Stufe zu Stufe gleichmäßig, ihre Lage zur Aufwachsfläche ganz verschieden geneigt.

Die dritte Gruppe in dieser Paragenese (Fig. 25) bilden Stücke, deren Unterlage noch zum Teil aus Sulfiden besteht, Bleiglanz, Fahlerz, Enargit und Zinkblende. Sie sind durchsetzt und durchdringt von den ersten derben und dichten Oxydationsprodukten, besonders Anglesit und Cerussit. Nach dem freien Drusenraum zu finden sich lockere, gut kristallisierte Cerussite, Anglesite, ferner Zinkspat und ein grasgrünes

Arseniat. Die zur Messung verwandten Azuritkristalle saßen mehr auf dem grünen Untergrund als auf den Bleiverbindungen. Einzelindividuen sind besonders häufig.

Was die Art des Aufwachsens betrifft, so bestätigt sich bei den einzeln aufsitzenden Kristallen die »Drusenregel« insofern nicht, als der Lösung nicht die größte Fläche zugewendet wurde. Die im allgemeinen nach c etwas flach ausgebildeten Kristalle sitzen als halbe Individuen auf, und zwar ist die der Stufenoberfläche parallele Fläche fast immer die Basis c . Entspräche die Art der Aufwachsung der Drusenregel, so müßten die Basisflächen senkrecht stehen; es würde dann eine m - oder w -Fläche aufliegen. Mit dem Augenblick, wo die Kristalle eine größere Z.D. der Basisflächen aufweisen als sonst, ruht der Kristall auf m oder w , nicht aber auf c , wie es wiederum der Drusenregel entsprechen würde.

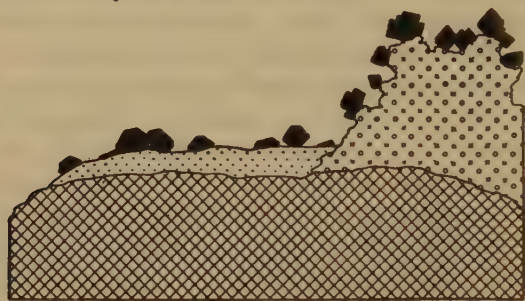


Fig. 25. Anglesit-Cerussit-Paragenese.

Das sind Widersprüche, für die eine hinreichende Erklärung schwerlich zu finden ist. In der von Holzner (10) zitierten Arbeit ist dieser Punkt auch behandelt worden; er glaubt eine Erklärung darin zu finden, daß er schwankende Konzentrationsverläufe und Wärmeeinflüsse der Lösungen beim Wachsen voraussetzt.

Die wenigen fast beiderseitig ausgebildeten Azuritkristalle sind den ersteren gegenüber, die sich nur halb vorfanden, mehr nach $c(001)$ gestreckt.

Aus der Beschreibung der Stufen geht hervor, daß wir es in dieser Paragenese mit einer nicht ganz einheitlichen Tracht zu tun haben. Der Grund dafür mag das Vorhandensein oder Fehlen arseniger Substanz sein. Denn es zeigt sich bei der Betrachtung der Kristalle, daß die auf Cerussit und Anglesit aufgewachsenen Azurite den steilpyramidalen Typus darstellen, während die arsenigen Partien flachpyramidale Kristalle tragen.

Es sollen diese beiden Typen gleichzeitig beschrieben werden unter jeweiliger Betonung der besonderen Eigenschaften. In der Besprechung

der Z.D.-Trachtwerte wird dann eindeutig die geringe Formverschiedenheit hervortreten.

Die Grundform der Kristalle entspricht, wie schon gesagt, einer Doppelpyramide. Die Quer- und Längsprismenflächen und die Pinakoide, die diese Pyramide bilden, sind vor allem Θ , σ , l , f , h und s , bzw. die entsprechenden Gegenflächen. Zwischen diesen finden wir v , n , b , ψ , M , a in der $[010]$ -Zone, f , p und g : in der $[400]$ -Zone und als Pinakoide P , u , ω , Σ , Σ' , und J . Die Doppelpyramide ist unter sich verbunden durch ein stark zurücktretendes Vertikalprisma; es ist sehr flach und wird meistens nur angedeutet durch die Flächen a , m und w . Seitlich ist dies Prisma nur in zwei Fällen durch $b(010)$ begrenzt; gewöhnlich bildet hier die Kante zwischen $\pm f$, $\pm l$ oder $\pm g$: den Übergang zur Südpyramide. Die Spitzen der Kristalle sind bis auf Nr. 40 abgestumpft durch die Basis, die in der flachen Pyramide größer ausgebildet ist als in der spitzen; das ist in bezug auf die Wachstumsgeschwindigkeiten eine durchaus erklärliche Tatsache. Eine Riefung der Basis ist oft vorhanden, besonders im spitzpyramidalen Typ (I. Typ). Sie ist bedingt durch die Kombination mit benachbarten Formen. Den Normalkristall zeigt Fig. 26.

Ein Unterschied macht sich auch in den Kombinationen der beiden Typen bemerkbar. Der I. Typ ist derjenige, der dieser Tracht den Flächenreichtum gibt; wir finden bei ihm ein gut ausgeglichenes Verhältnis in den auftretenden Formen. Er zeichnet sich vor allem aus durch häufiges Auftreten von Pinakoiden. Die flache Pyramide (II. Typ) ist verhältnismäßig flächenarm; c , a , Θ , σ , h , l und m sind wohl im wesentlichen die vorkommenden Formen; kleine Flächen und Pinakoide fehlen fast vollständig. Bei den 48 Kristallen, die in der Tab. 8 wiedergegeben sind, finden wir 28 verschiedene Flächen. Nur zwei Formen treten mit einer Persistenz von 400% auf; die Basis c hat 94,5%, Θ , σ , f , h , s , w und v haben über 50%, der Rest auffallend niedrige Werte. Die höchsten P.Z.-Werte besitzt der flachpyramidale Typ; sein Habitus ist ziemlich konstant.

Die Zonenverbände verraten eine starke Anlehnung an höhere Symmetrie. Wir können hier auf Grund der jeweils auftretenden Formen

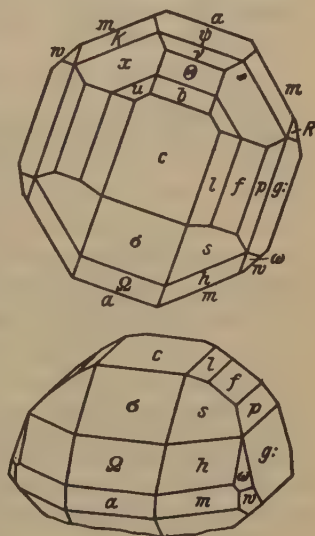


Fig. 26. Normalkristall der V. Tracht.
(004)-Proj.

den I. Typ als pseudokubisch, den II. Typ als pseudotetragonal bezeichnen. Die [001]-Zone tritt zwar wegen des nur mangelhaften Vorkommens von vertikalen Prismenflächen zurück; doch ist andererseits dies Prisma wieder in seiner Bedeutung gehoben, indem wir außer a , m und w in zwei Fällen sogar die seltene $b(010)$ -Form vorfinden. Ihr besonderes Gepräge erhalten die Kristalle durch die [010]- und [101]-Zonen, auf denen vor allem die unter etwa $44-47^\circ$ geneigten Formen f , Θ und σ liegen. Sie geben dem I. Typ ein fast oktaedrisches Aussehen. Die [110]-Zone, die die [100]- und [010]-Zonen annähernd halbiert, ist durch das 100%ige Auftreten der m -Flächen zu einer ebenfalls sehr wichtigen Zone emporgehoben; sie könnte die Rolle einer Rhombendodekaeder Kombination übernehmen.

Was aber dieser Tracht außer den Flächenwinkeln das höhersymmetrische Aussehen gibt, ist die fast verzerrungsfreie Ausbildung und speziell bei dem I. Typ die große Annäherung der R.Z.D.-Werte an 1 (Zahlentafel 7).

Zahlentafel 7.

Z.D.- und R.Z.D.-Werte der V. Tracht.

Kr.	Z.D.-Werte m/m						R.Z.D. Werte						Typ.
	c	a	(b)	f_1	f_2	σ	c	a	(b)	f_1	f_2	σ	
1	3,24	3,12	4,42	3,06	2,82		1	0,965	1,364	0,945	0,866	(verwachs.)	flach
2	1,7	2,35	2,6				1	1,385	1,532				flach
3	1,45	2,04	2,19	1,48	1,51	1,92	1	1,44	1,515	1,1	1,12	1,313	flach
4	1,39	1,371	1,4			1,22	1	0,988	1,008			0,878	spitz
5	1,3	1,25	1,6				1	0,962	1,232				spitz
6	1,15	0,96	1,05	0,785	0,725		1	0,862	1,035	0,71	0,70		spitz
7	1,12	1,006	1,48				1	0,89	1,31				spitz
8	1,12		1,44	1,00	0,95		1		1,29	0,89	0,85		spitz
9	0,92	1,28	1,35	0,95	0,9		1	1,40	1,468	1,015	0,98		flach
10	0,71	0,989		0,56	0,6		1	1,392	—	0,788	0,846		flach
11	0,65	0,93	0,988				1	1,39	1,52				flach
Mw.							1	1,357	1,509				flach
Mw.							1	0,925	1,175				spitz

Die Werte der Zentralabstände wurden mit dem Schraubenmikrometer ermittelt; die R.Z.D.-Werte entstanden wieder durch Division mit der c -Fläche (Reduktionsmethode). Die fast stets einseitige, halbe Ausbildung der Kristalle, vor allem beim II. Typ, gestattete nicht, die Querschnittsmethode anzuwenden. Durch graphische Rekonstruktion wäre es möglich gewesen, die Lage wichtiger Gegenflächen zu ermitteln. Doch durch die Art der Aufwachsung bedingt, fehlte mal diese, mal jene

Fläche, und es hätten sich bei dieser Auffindung der Gegenflächen unumgängliche Fehler eingeschlichen, die der Querschnittsmethode ihre Genauigkeit genommen hätten. So wurde also nur mit den tatsächlich vorhandenen Formen gearbeitet; die Reduktionsmethode bewies auch in dieser Tracht ihre eindeutige Erfassungsmöglichkeit.

Bei der Berechnung der R.Z.D.-Werte ergab sich sofort der Unterschied zwischen dem I. und II. Typ. Ist $c=1$, so haben die flachen Pyramiden einen größeren α -Wert, dessen Mittel 4,357 ist. Ferner ist b , meistens nur als virtuelle Fläche gemessen, kleiner als bei den spitzen Pyramiden. Die flachen Kristalle weisen also eine geringere Streckung nach der b -Achse auf, auch in bezug auf a . Das Mittel beträgt 4,509.

Die spitzen, oktaedrischen Kristalle lassen ein fast kubisches Verhältnis der Z.G.- und R.Z.D.-Werte erkennen. Es verhalten sich $c:a:b$ wie 4 : 0,925 : 4,175.

Bei der Berechnung der mittleren reduzierten Werte wurde Kristall Nr. 4 ausgeschlossen; trotz seines α -Wertes, der kleiner als 4 ist, zählt er doch zum flachen Typ. Er ist der größte der Kristalle und trägt Verwachsungserscheinungen. Obwohl f , l und σ verschiedentlich gemessen werden konnten, spielen sie im Trachtbilde keine Rolle. Die zur Ermittlung der Trachtverhältnisse verwendeten Kristalle sind nach der Größe der Z.D. von c geordnet (Zahlentafel 7); in anderer Reihenfolge sind sie alle auch in der Habitus- und Persistenzen-Tafel 8 vertreten.

Weitere Paragenesen und Kupferlasurtrachten.

Mit den genauer beschriebenen fünf Trachten sind die in der Tsuneb-Mine vorhandenen Azurittrachten und -paragenesen bei weitem nicht erschöpft. So ist z. B. eine sehr ausgeprägte Tracht des Kupferlasurs in einer Paragenese mit Zinkspat vorhanden. Diese Vergesellschaftung kommt mit Vorliebe an den liegenden Teilen des Erzkörpers auf den oberen Sohlen (etwa bis zur V. Sohle, — 430 m) vor, wo zinkblendenreiche Erze an den liegenden Dolomit angrenzen und in situ zu Zinkspat verwittert sind. Auf den weißen, gelben, grünen, rötlichen und braunen Zinkspatkrusten, die direkt auf Dolomit sich befinden, sitzen dann über Cerussitkristallen auch zahlreiche recht gut ausgebildete Kupferlasurkristalle. Diese Stufen sind in der Sammlung von Prof. Schneiderhöhn sehr zahlreich vertreten. Wegen der ungünstigen Aufwachsung und der schlechten Meßbarkeit auf den Stufen selbst eigneten sich die Kristalle dieser Paragenese leider nicht zu vergleichenden Trachtmessungen.

Die Kupferlasurkristalle dieser Zinkspatparagenese sind auffallend isometrisch gewachsen in großer Anlehnung an einen rhombischen bis hexaedrischen Typ; sie sind phänomenologisch betrachtet den Kristallen

[illegible]

in Chessy sehr nah verwandt. Man könnte diese, sozusagen verzerrungs-freie Tracht als den Prototyp des Azurit bezeichnen.

Auch weitere Paragenesen mit wieder anderen Trachtausbildungen der Kupferlasurkristalle konnten unterschieden werden. Ihre Trachtauswertung unterblieb auch, teils aus denselben Gründen, teils waren zu wenig Stufen da, um der statistischen Auswertung gleiches Gewicht zu garantieren wie bei den fünf beschriebenen Paragenesen. Eine dankbare Aufgabe ist ferner, die Kupferlasurkristalle I. Generation der Tsumeb-Mine trachtlich auszuwerten. Sie sind meist in die bekannten schönen Pseudomorphosen von Malachit umgewandelt. In der Schneierhöhnischen Sammlung sind viele Hunderte von Einzelstufen dieser Art vorhanden.

Endlich sind eingewachsene, sehr primitiv gebaute Lasurkristalle in Letten der Überschiebungsklüfte vorhanden. Auch die Tracht dieser, im Wachstum allseitig behinderten Kristalle mit den frei aufgewachsenen zu vergleichen, wäre eine weitere dankbare Aufgabe.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vergleichenden paragenetischen Trachterfassung von fünf Kupferlasurtrachten der Tsumeb-Mine sind in den Fig. 29—34 und den Zablen tafeln 8 und 9 übersichtlich graphisch dargestellt. Ihre Diskussion ergibt folgendes: Stellen wir die besprochenen fünf Paragenesen in ihren Kristallausbildungen gegenüber, so finden wir folgende für jede Tracht mehr oder weniger wesentliche Unterschiede und spezifische Merkmale.

1. Flächen. Von den etwa 80 bisher bekannten Formen der Kupferlasurkristalle der Tsumeb-Mine sind an den untersuchten Kristallen 53 beobachtet worden; davon ist eine Form für den Azurit neu. In allen Paragenesen wiederzutreffende Flächen sind: $c(001)$, $a(100)$, $m(110)$, $\theta(101)$, $\sigma(101)$. Die folgenden auch mit hoher Persistenz auftretenden Flächen sind schon jeweils für eine Tracht charakteristisch. Es sollen aus der Tabelle 7 nur diejenigen angeführt werden, die für jede Tracht kennzeichnend sind:

- I. Tracht: $K(\bar{2}21)$, $P(244)$, $R(223)$, $r(108)$.
- II. : $\eta(302)$, im übrigen fast völliges Fehlen anderer Formen.
- III. : $\gamma(121)$, $x(\bar{1}11)$, $\delta(243)$, $\beta(\bar{3}62)$, $\alpha(\bar{1}24)$, $\zeta(102)$.
- IV. : Häufiges Auftreten der Pinakoide, jedoch ohne besondere Bevorzugung einzelner Formen.
- V. : $v(\bar{2}01)$, $w(120)$, $u(\bar{2}23)$.

Die Formen $l(023)$, $f(011)$ und $p(021)$ ziehen sich durch alle Trachten, bis auf die II., in der sie fast ganz fehlen.

auf. An zweiter Stelle steht die dritte Tracht, an dritter die formenärmste II. Tracht; dann folgt die V. Tracht mit ziemlich gleichmäßiger Verteilung der Flächen in den Persistenzwerten. Die zweitformenreichste IV. Tracht weist die kleinste Beteiligung an dem 90—100%igen Auftreten auf, dafür die größte Zahl vagabundierender Nebenflächen. Es ist auf diese Weise den verschiedenen von Niggli vorgeschlagenen Per-

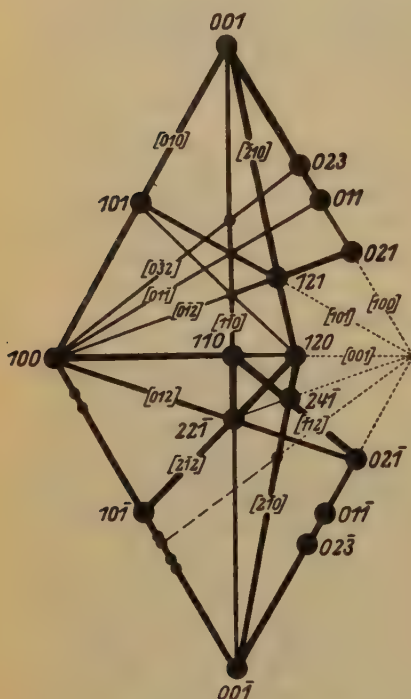


Fig. 29. II. Tracht.

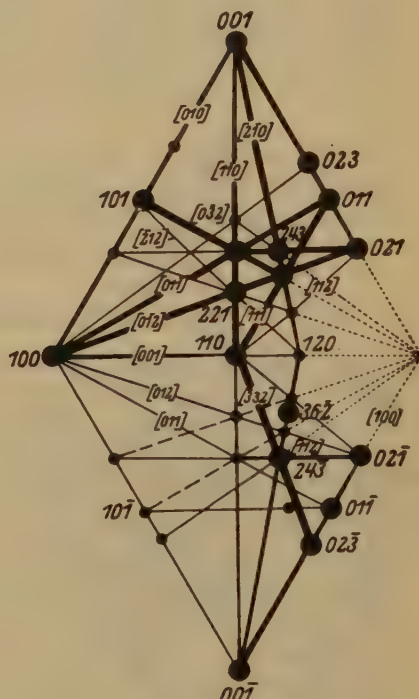


Fig. 30. III. Tracht.

sistenzwerten ein neuer Wert hinzugefügt; der besteht darin, daß innerhalb eines Fundortes die Häufigkeitspersistenz in den verschiedenen Paragenesen festgestellt wird.

3. Zonen. Die Bedeutung der Zonen jeder Tracht ist abhängig von den Kombinationen und den Persistenzwerten ihrer Flächen. Bei den nach $b(040)$ gestreckten Kristallen der I., II. und IV. Tracht ist die Streckungszone (040) am kräftigsten betont. In der I. Tracht tritt sie ganz besonders hervor. In der II. Tracht ist $[010]$ nicht so stark ausgebildet, obwohl die wenigen Pole hohe Persistenz aufweisen. Der flächenreiche

Kopf der ersten Tracht hat eine ziemlich gute Entwicklung der $[110]$, $[210]$ und $[012]$ -Zonen zur Folge; nicht hohe Persistenz aber zahlreiche Flächenpole unterscheiden diese Zonenverbände von denen der zweiten Tracht, wo hohe Persistenz und wenige Pole die Zonen bilden. Die IV. Tracht ist besonders dadurch gekennzeichnet, daß trotz der Streckung nach b die $[001]$ -Zone durch das Auftreten der b -Fläche (010) hervor gehoben wird. Im übrigen steht die IV. Tracht der I. nahe durch ihren

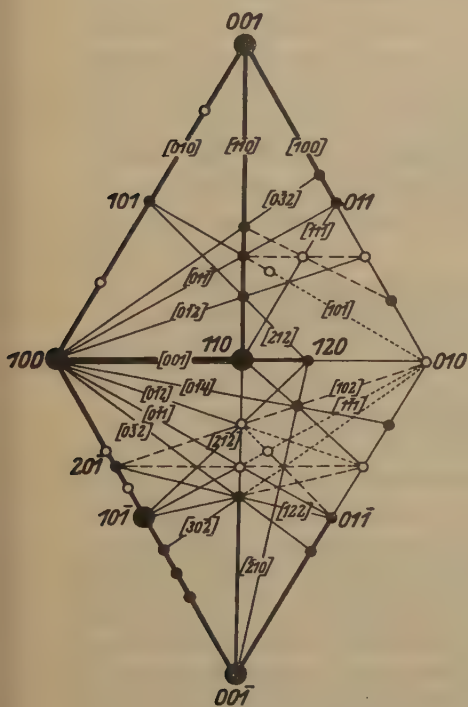


Fig. 34. IV. Tracht.

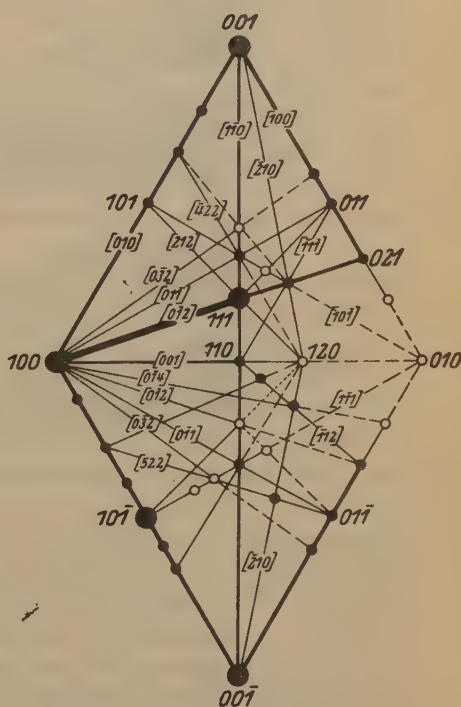


Fig. 32. V. Tracht.

Formenreichtum. In der III. tafeligen Tracht sind vor allem die Diagonalzonen kräftig entwickelt; der pseudo-rhombische Aufbau, die Basisfläche als Kreuzungspunkt aller wichtigen Zonen, das Zurücktreten der $[010]$ -Zone unterscheidet sie von den gestreckten Typen und auch von der V. Tracht. Bei diesen fast isometrischen Kristallen finden wir eine gute Ausgeglichenheit sowohl in den Persistenzwerten, als in der Verteilung der Flächenpole. Eine größere Zahl von Zonen, von denen die $[010]$ -Zone hervortritt, die $[100]$ -Zone durch Auftreten der $[010]$ -Fläche in ihrer Bedeutung gewinnt, das sind Merkmale im Zonenverband der V. Tracht.

4. Tracht. Die Zone größerer Empfindlichkeit gegen chemische Einflüsse fällt gewöhnlich mit der Hauptentwicklungszone zusammen; ebenso

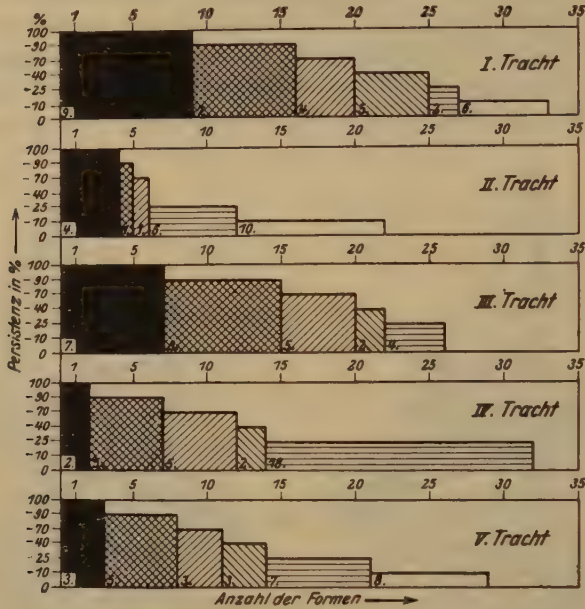


Fig. 33. Häufigkeitspersistenz der fünf Paragenesen.

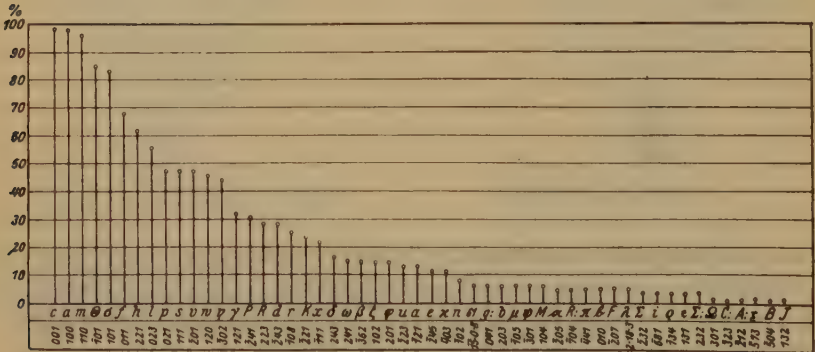


Fig. 34. Formen nach der allgemeinen Persistenz geordnet.

tritt naturgemäß auch die Streifung vor allem in dieser Zone auf. Inwieweit wirken sich diese Eigenschaften bei den fünf Paragenesen aus? In der I., II. und IV. Tracht haben wir eine Streckung der *b*-Achse fest-

gestellt. Sie ist mehr oder weniger bedeutend je nach der Paragenese. Im Sinne der chemischen Empfindlichkeit gesprochen, sind die Lösungs-
genossen der Mottramitparagenese also diejenigen, die die größte Streckung
verursachen. Vielleicht haben hier die Vanadationen den entscheidenden
Einfluß ausgeübt. In der I. und IV. Tracht (II. Typ) ist die Streckung
geringer; sie scheint in den beiden Paragenesen ziemlich gleichwertig zu
sein. In beiden Trachten sind Arseniat-Ionen in der Lösung zugegen
gewesen. Im ersten Typ der IV. Tracht macht sich zugleich eine tafelige
Ausbildung bemerkbar, indem die Kristalle auch in der Richtung der
 α -Achse gestreckt erscheinen. Der Grund für diese flache Kristall-
ausbildung könnte der auf diesen Stufen festgestellte Zn -Gehalt sein. Die
ausgesprochene Tafelform der III. Tracht, einer ebenfalls arsenigen Partie
entstammend, müßte auf dieselbe Weise erklärt werden. Es handelt sich
in dieser Paragenese um Arseniate des Cu , Pb und Zn . Das Bleisulfat
und Bleikarbonat der letzten V. Tracht wird hier die pyramidale Aus-
bildung verursacht haben.

5. Zentraldistanzwerte. In Zahlentafel 9 sind alle Durchschnitts-
werte der Zentraldistanzen (Z.D.) der fünf Paragenesen zusammengestellt.
Die Z.D. von $c(001)$ ist $= 1$ gesetzt, so daß die Verhältniszahlen leicht
jede Deformation und Streckung erkennen lassen. Beim prismatischen
Typ ist sie am stärksten in der II. Tracht ausgeprägt. Die Prismen der
I. und IV. Tracht sind in verschiedenen Richtungen etwas flachgedrückt;
die R.Z.D.-Werte der \ominus -Fläche lassen das am besten erkennen. Sie
sind in der I. Tracht größer als 1, in der IV. kleiner. Dem Wert
der III. Tracht ist nichts hinzuzufügen, die auffallende Tafelform ist einzig
dastehend. Durch die große Annäherung der R.Z.D.-Werte an 1 ist die
oktaedrische bzw. pyramidale Tracht der V. Paragenese ebenfalls scharf
von den Trachten der übrigen Paragenesen unterschieden.

An dem Material dieser Arbeit hat sich die Annahme bestätigt, daß
beim Kupferlasur die Trachterfassung im weiteren Sinne weniger durch
die Werte der Zentraldistanzen bestimmt ist als durch die Kombinatorik
der Flächen.

Literaturverzeichnis.

1. G. Aminoff, Elementbestimmungen an Kupferlasur. Ark. Kem. Min. 7, Nr. 17. 1919.
2. F. Becke, Einfluß der Zwillingsbildung auf die Kristallform beim Orthoklas. Tschermak 22, 195. 1903.
3. K. Chudoba, Die Verwendung des Reflexgoniometers für Messungen von Zentral-
distanzen und Flächenbreiten. C. Min. Abt. A. Nr. 9. 1927, 324—324.
4. K. Chudoba, Neue Trachtstudien. C. Min. Abt. A. Nr. 11, 1927, 389.
5. K. Chudoba, Die Radiusmethode als genetische Trachterfassungsmethode der
Kristalle. C. Min. Abt. A. Nr. 1, 1928, 53—56.
6. K. Chudoba, Über Streifung und Riefung der Kristalle. Festschrift Victor Gold-
schmidt, 40. II. 1928. Heidelberg.

7. H. Gerhard, Über die Veränderungen der Kristalltracht von Doppelsulfaten durch den Einfluß von Lösungsgeossen. *Tschermak* **24**, 395, 1905; **28**, 347, 1909.
8. H. Gerhard, Tracht künstlicher Barykristalle. **29**, 485, 1910.
9. V. Goldschmidt, Atlas der Kristallformen.
10. J. Holzner, Über die Aufwachsung der Kristalle. *Z. Krist.* **65**, 461. 1927.
11. G. Kalb, Kritische Bemerkungen über die Untersuchungsmethoden der Tracht natürlicher Kristalle. *C. Min. Abt. A.* 1927, 430.
12. St. Kreutz, Über die Ausbildung der Kristallform an Calcitwillingen. *Denkschr. Wien. Akad.* **80**, 15, 1906.
13. St. Kreutz, Zwillingskristalle des Calcits von Guanajuato. *Tschermak* **26**, 140. 1907.
14. St. Kreutz, Einspringender Winkel und Wachstumsgeschwindigkeit an Calcitwillingen. *Tschermak* **28**, 490. 1909.
15. W. Maucher, Über die Lottreue in den Mineralsitzen. *Z. Krist.* **59**, 443. 1924.
16. F. Neugebauer, Die Kristalltracht von einfachen Kristallen und Karlsbader Zwillingen des Orthoklas. *Tschermak* **25**, 413. 1906.
17. P. Niggli, Die Kristallisation und Morphologie des rhombischen Schwefels. *Z. Krist.* **58**, 490. 1923.
18. P. Niggli, Lehrbuch der Mineralogie. II. Aufl. Bd. I u. II. 1926.
19. Ch. Palache and L. W. Lewis, Crystallography of Azurite from Tsumeb and the axial ratio of Azurite. *Am. Min.* **12**, Nr. 4. 1927.
20. R. Parker, Zur Kristallographie des Anatas und Rutil. *Z. Krist.* **58**, 522. 1923; **59**, 1. 1924.
21. F. Raaz, Trachtstudien am Orthoklas. *Tschermak* **36**, 321. 1925.
22. G. Riedel, Zur Kristallographie der Pyroxene. *Tschermak* **35**, 424. 1921.
23. H. Schneiderhöhn, Die Erzlagerstätten des Otaviberglandes D.-S.-W.-Afr. *Met. Erz.* 1920 u. 1921, Heft 13, 16, 19, 24; 10, 11.
24. H. Schneiderhöhn, Beiträge zur Kenntnis der Erzlagerstätten und der geologischen Verhältnisse des Otaviberglandes, D.-S.-W.-Afr. *Abh. Senckenberg. Naturf. Ges.* **37**, Heft 3. 1921.
25. H. Schneiderhöhn, Die Oxydations- und Zementationszone der sulfidischen Erzlagerstätten. *Fortschr. d. Min. Kr. u. Petr.* **9**, 469. 1924.
26. A. Schubnikoff, Einfluß der Übersättigung der Lösung auf die Tracht der Alaunkristalle. *Z. Krist.* **53**, 433. 1914.
27. A. Schubnikoff, Über den Einfluß der Temperaturschwankungen auf die Bildung der Kristalle. *Z. Krist.* **54**, 261. 1915.
28. K. Spangenberg, Über Beeinflussung der Kristalltracht des *NaCl* durch Komplexionen bildende Lösungsgeossen. *Z. Krist.* **59**, 375. 1924.
29. H. Tertsch, Trachten der Kristalle. H. l. d. Forsch. z. Krist. Kunde. *Bornträger* 1926.
30. H. Tertsch, Zur Tracht des Zinnsteins. *Denkschr. Wien. Akad.* **84**, 1908.
31. H. Tertsch, Verwendbarkeit parallelperspektivischer Kristallbilder zu Trachtmessungen. *Z. Krist.* **47**. 630. 1910.
32. L. Tokody, Monographie der ungarischen Cerussite. *Z. Krist.* **63**, 385. 1926.
33. L. Tokody, Über zwei neue Persistenzwerte. *Z. Krist.* **64**, 460. 1926.
34. H. Tomaschek, Über Azurite. *Diss. Univ. Erlangen.* 1921.
35. J. J. P. Valetton, Wachstum und Auflösung der Kristalle. *Z. Krist.* **59**, 435. 1924; *Z. Krist.* **60**, 1. 1925.
36. Z. Weyberg, Studien über relative Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallflächen. *Z. Krist.* **34**. 1901.
37. G. Wulff, Zur Frage der Wachstumsgeschw. u. d. Auflsg. *Z. Krist.* **34**. 1901.
38. G. Wulff, Zur Theorie des Kristallhabitus. *Z. Krist.* **45**. 433. 1908.

Eingegangen, den 16. April 1929.

II. Die Formeleinheit des Turmalins.

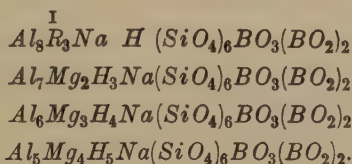
Von

Felix Machatschki in Graz.

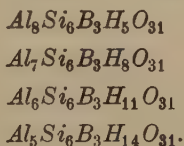
(Nachtrag zu meiner Mitteilung in Z. Krist. 70, 244 ff. 1929.)

ad Seite 242.

Bei der Abfassung der genannten Mitteilung war es mir entgangen, daß die Untersuchungen F. W. Clarkes über die Konstitution der Silikate (U. S. geol. Surv., Bl. 125, 1895 u. a. a. O.) bezüglich des Turmalins zu Formeln geführt haben, die ihrer Größe nach der Elementarzelle entsprechen. F. W. Clarke schreibt die Formeln seiner vier Turmalintypen wie folgt:



Zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der Formelgrößen hinsichtlich der Turmalinsäuren kam H. Rheineck (Z. Krist. 31, 385. 1899). Der genannte Autor schreibt die Formeln der Alumoborkieselsäuren, von denen er die Turmaline ableitet, in folgender Weise:



Beide hier angeführten, weniger bekannten Ergebnisse werden u. a. von H. Boeke (N. J. Min. 2, 426, 1946) zusammen mit den anderen Anschauungen über die Formel der Turmaline besprochen.

Es ist bemerkenswert, daß in beiden Fällen, natürlich auf ganz anderer Basis als der, auf welcher ich meine Anschauung aufgebaut habe, das numerische Verhältnis $Si:B:O$ ($= 6:3:31$) offenkundig richtig erkannt wurde.

Auf S. 230 meiner genannten Mitteilung, Fußnote 4, ist infolge eines Druckfehlers die allgemeine »Strukturformel« der Metasilikate etwas entstellt. Das letzte O sollte nicht nach dem letzten, sondern zwischen dem vorletzten und letzten Si stehen.

Ich möchte noch bemerken, daß natürlich schon vielfach röntgenographische Daten, besonders betreffend die Elementarzellengröße, dazu verwendet wurden, um auf chemisch-analytischem Wege gewonnene Summenformeln richtigzustellen oder wie hier im Falle des Turmalins zu bestätigen. Um einige Beispiele anzuführen: Durch Kombination von röntgenographischen Daten mit Daten über die chemische Zusammensetzung haben z. B. A. J. Bradley und J. Thewlis (Proc. Roy. Soc. A. 112, 678. 1926) die Summenformel der γ -Messinge von Me_4Zn_9 in Me_5Zn_8 berichtet. Ausgedehnte Anwendung fand dieses Verfahren in den Arbeiten von B. Goßner und Mitarbeitern hinsichtlich der Silikate (C. Min. 1927 A, 224 (Leifit); N. J. Min. B.-B. 55 A, 349. 1927 (Zunyt); Z. Krist. 68, 595. 1928 (Apophyllit) u. a. a. O.). Auch konnte die Formel der Fahlerze auf diese Weise sichergestellt werden (J. Palacios, An. Españ. 25, 246. 1927 und unabhängig davon der Verfasser in Norsk geol. Tidsskr. 10, 23. 1928), ebenso die Formel der Minerale der Sodalithgruppe (Tom. Barth, Skr. Norske Vid. Ak. I, 1927, Nr. 8, 75 ff.) und des Staurolithes (G. M. Cardoso, Ber. Sächs. Ges. 80, 468. 1928). Bezüglich der Glimmer und Chlorite arbeitete in der genannten Richtung Ch. Mauguin (mehrere Abhandlungen in C. r. 185, 1927 und 186, 1928; man vergleiche besonders 186, 980 (3, 1929).

Eingegangen am 30. Mai 1929.

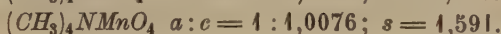
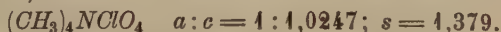
III. Röntgenographische Strukturuntersuchung von Tetramethylammoniumperchlorat und Tetramethylammoniumpermanganat.

Von

Karl Herrmann und Wilhelm Ilge in Berlin-Charlottenburg.

(Mit 10 Textfiguren.)

Sowohl das Tetramethylammoniumperchlorat als auch das Tetramethylammoniumpermanganat kristallisieren tetragonal und sind isomorph. Achsenverhältnisse und Dichte sind nach Groth (Chemische Kristallographie 2, 174):



Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit einem Hadding-Ionenrohr angestellt, das mit etwa 40 KV hochspannungsseitig gleichgerichtetem Wechselstrom betrieben wurde. Die durchschnittliche Belastung betrug etwa 20 MA. Angewandt wurde die Drehkristallmethode; beim Perchlorat wurden Aufnahmen um die [001]-, [010]-, [100]-, [101]- und [110]-Achsen, beim Permanganat um die [001]-, [010]- und [100]-Achsen angefertigt.

Die hier angegebenen röntgenographischen Achsen stimmen mit den kristallographischen zum Teil nicht überein. Es erwies sich nämlich als zweckmäßig, die beiden röntgenographischen tetragonalen Achsen gegenüber den kristallographischen um 45° zu verdrehen. Es ist also die röntgenographische Achse [100] die kristallographische [110].

Zentrierung und Orientierung der Kristalle erfolgte mit einem Theodolithgoniometer¹⁾. Die erhaltenen Reflexe wurden nach einem graphischen Verfahren ausgewertet²⁾. Es wurde die CuK_α -Strahlung und FeK_α -Strahlung verwandt.

I. Teil.

a) Tetramethylammoniumperchlorat.

Bestimmung der Identitätsperioden längs der drei Hauptachsen.

Aus den Drehdiagrammen um die drei Hauptachsen ergeben sich die Kantenlängen des Elementarkörpers folgendermaßen:

1) K. Herrmann, Z. Krist. 218. 1926. 2) Büssem und Herrmann, Z. techn. Phys. 9, Heft 4, 443. 1928.

Drehdiagramm um die Achse [001]. CuK_α -Strahlung.

n	2θ	J
1	49,5	5,994
2	44,5	5,950

$$J_{001} = 5,97.$$

Drehdiagramm um [100]. CuK_α -Strahlung.

n	2θ	J
1	43,8	8,34
2	29,5	8,26
3	49,0	8,34
4	83,0	8,20

$$J_{100} = 8,27.$$

Das Drehdiagramm um die zu [100] und [001] senkrechte Achse [010] erwies sich als identisch mit dem um [100]. Somit ergibt auch der röntgenographische Befund neben dem kristallographischen das tetragonale Kristallsystem.

Röntgenographisches Achsenverhältnis:

$$a:c = J_{100} : J_{001} = 8,27 : 5,97 = 1 : 0,728.$$

Will man das röntgenographische Achsenverhältnis mit dem kristallographischen vergleichen, so muß man bedenken, daß die röntgenographischen Achsen gegenüber den kristallographischen um 45° gedreht sind. Es muß also der Wert für J_{100} mit $\sqrt{2}$ multipliziert werden. Nimmt man diese Umrechnung vor, so ergibt sich

$$\sqrt{2} \cdot J_a : J_c = a:c = 1 : 0,5103.$$

Das kristallographische Achsenverhältnis ist:

$$a:c = 1 : 1,0247.$$

J_c kristallographisch ist also doppelt so groß wie J_c röntgenographisch.

Aus der Dichte $s = 4,379$, dem Molekulargewicht $M = 173,47$, der Masse des Wasserstoffatoms $m_H = 1,64 \cdot 10^{-24}$ und den erhaltenen Identitätsperioden längs der drei Hauptachsen berechnet sich die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper zu:

$$\frac{s \cdot J_a^2 \cdot J_c}{M \cdot m_H} = \frac{4,379 \cdot 8,27^2 \cdot 5,97}{173,47 \cdot 1,64} = 1,998 \sim 2.$$

Die nur geringe Abweichung der gefundenen Zahl von der ganzen Zahl 2 beweist die Güte der Bestimmung. Trotzdem wurden die Achsenabschnitte, wie üblich, aus dem kristallographisch vermessenen Achsen-

verhältnis und der nun als bekannt angenommenen Zahl 2 rückwärts errechnet. Es ergab sich:

$$J_c = 6,006; J_a = 8,290.$$

Die so errechneten Achsenabschnitte sind dann weiterhin der Auswertung zugrunde gelegt.

Weitere Drehdiagramme.

Drehdiagramm um $[101]$. CuK_α -Strahlung.

n	$2e$	J
1	11,2	10,20
2	23,0	10,30
3	37,0	10,23
4	55,1	10,12

$$J_{101} = 10,21.$$

$J_{101} = 10,21$ stimmt gut mit dem nach $\sqrt{a^2 + c^2} = 10,20$ berechneten Wert überein.

Drehdiagramm um $[110]$. CuK_α -Strahlung.

n	$2e$	J
1	9,8	11,6
2	19,9	11,76
3	32,5	11,43
4	45,5	11,60

$$J_{110} = 11,60.$$

Berechnet wurde

$$J_{110} = \sqrt{a^2 + a^2} = a \cdot \sqrt{2} = 11,69.$$

b) Tetramethylammoniumpermanganat.

Bestimmung der Identitätsperioden längs der drei Hauptachsen.

Es wurden Drehdiagramme um die röntgenographischen Achsen $[100]$, $[010]$ und $[001]$ angefertigt.

Drehdiagramm um $[001]$. CuK_α -Strahlung.

n	$2e$	J
1	19,7	5,949
2	44,5	5,938

$$J_{001} = 5,94.$$

Drehdiagramm um $[100]$. FeK_α -Strahlung.

n	$2e$	J
1	17,4	8,384
2	37,9	8,40

$$J_{100} = 8,39.$$

Das Drehdiagramm um die Achse [010] war identisch mit dem um [400], wie es das tetragonale Kristallsystem fordert.

Röntgenographisches Achsenverhältnis:

$$a:c = J_{100}:J_{001} = 8,39:5,94 = 1:0,708.$$

Nimmt man die beim Perchlorat erklärten Umrechnungen vor, um das röntgenographische Achsenverhältnis mit dem kristallographischen vergleichen zu können, so erhält man:

$$a:c = \sqrt{2} \cdot J_a:J_c = 1:0,5006.$$

Der Wert der kristallographischen Vermessung des Achsenverhältnisses ist $a:c = 1:1,0076$. Auch hier ist also Halbierung des Abschnittes der c -Achse erforderlich.

Die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper berechnet sich aus der Dichte $s = 1,594$, dem Molekulargewicht $M = 208,39$, der Masse des Wasserstoffatoms und den erhaltenen Identitätsperioden zu:

$$\frac{s \cdot J_a^2 \cdot J_c}{M \cdot m_H} = \frac{1,594 \cdot 8,39^2 \cdot 5,94}{208,39 \cdot 1,64} = 1,96 \sim 2.$$

Auch hier sind die Achsenabschnitte wiederum rückwärts aus dem kristallographisch vermessenen Achsenverhältnis und der nun als bekannt angenommenen Zahl 2 errechnet. Es ergab sich:

$$J_c = 6,019; J_a = 8,439.$$

Die so errechneten Achsenabschnitte sind dann weiterhin der Auswertung zugrunde gelegt worden.

Bestimmung der Raumgruppe.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Ebenen zusammengestellt worden. Die Anordnung der Ebenen ermöglicht einen direkten Vergleich mit den röntgenographischen Auslöschungstabellen von K. Herrmann, nach denen die Bestimmung der Raumgruppe erfolgte¹⁾. Die Tabelle enthält nur die kollisionsfrei indizierten Ebenen, mit den geschätzten Intensitäten.

Ein Vergleich mit den Auslöschungstabellen zeigt, daß nur die Raumgruppen C_{4h}^3 und D_{4h}^7 in Frage kommen²⁾. Die nicht gefundenen Ebenen $h_u h_u z$ und $h_g h_g v$ sprechen in unserem Falle nicht gegen die oben angeführten Raumgruppen, da ihnen die sicher gefundenen (110), (330) bzw. (220), (440) usw. gegenüberstehen.

1) Z. Krist. 68, 288. 1928.

2) Wir betrachten dabei allerdings das Nichtauftreten von $ug0$ als eine positive Tatsache, wozu wir uns bei den zahlreichen sonst gefundenen Ebenen für berechtigt halten. Sonst kämen noch die Raumgruppen V_d^3 und D_4^2 in Frage.

Gefundene Reflexe für

hkl	Perchlorat	Permanganat	C_{4h}^3/D_{4h}^7
$u00$	0	0	0
$g00$	200 s.st. 400 m. 600 m. 800 sch.	200 st. 400 sch. 600 sch.	+
$00u$	004 m.	004 m.	+
$00g$	002 m.		+
$uu0$	430 m. 530 sch.	430 m. 450 sch. 350 s.sch.	+
$ug0$	0	0	0
$gg0$	240 m. 260 sch. 460 sch. 480 s.sch.	240 sch. 260 sch.	+
$h_u h_u 0$	440 s.st. 330 st. 550 s.sch.	440 st. 330 m.	+
$h_g h_g 0$	220 st. 440 sch. 660 s.sch.	220 st. 440 s.sch.	+
$u0u$	404 st. 403 m. 304 m. 305 sch. 704 sch.	404 m. 403 m. 304 sch. 305 sch.	+
$u0g$	402 st. 302 m. 304 s.sch.	402 m. 302 sch. 304 sch.	+
$g0u$	204 m. 205 s.sch.	204 m. 403 sch.	+
$g0g$	202 m. 402 m. 602 s.sch.	202 sch. 402 sch.	+
uuu	344 st. 534 m. 744 sch.	344 m. 454 m. 354 sch.	+
uug	434 s.s.sch.	?	+
ugu	424 st. 423 m. 444 m. 443 sch. 463 s.sch.	424 sch. 423 sch. 443 sch.	+
ugg	424 sch. 462 s.sch. 322 sch. 324 sch.	424 sch. 462 sch. 324 sch.	+
ggu	464 s.s.sch.	424 sch.	+
ggg	242 sch.	242 sch.	+
$h_u h_u u$	444 s.st.	444 st.	+
$h_u h_u u$?	?	+
$h_u h_u v$	444 sch. 334 sch.	444 ?	+
$h_g h_g u$	224 m. 223 sch. 444 s.sch.	224 st. 444 sch.	+
$h_g h_g x$	222 sch.	222 sch.	+
$h_g h_g v$?	?	+

Es stehen also nur die beiden Raumgruppen C_{4h}^3 und D_{4h}^7 zur Diskussion.

Obwohl nun die Salze bereits kristallographisch als holodrisch klassifiziert sind, womit die Raumgruppe D_{4h}^7 sicher gestellt wäre, schien es ratsam, die Holoedrie mittels einer Laueaufnahme nachzuprüfen, da diese

nämlich zwischen den Symmetrieklassen C_{4h} und D_{4h} zu unterscheiden gestattet¹⁾.

Die genaue Justierung der Kristalle, wie sie für eine Laueaufnahme notwendig ist, war bei den Kristallen des Perchlorats wegen der nur mäßig gut ausgebildeten Flächen schwierig; deshalb wurde die Auf-



Fig. 4. Laueaufnahme vom Permanganat. Der Kristall ist parallel zur c -Achse durchstrahlt.

nahme von dem mit dem Perchlorat sicher isomorphen Permanganat hergestellt. Die Laueaufnahme, bei der der Kristall parallel zur c -Achse durchstrahlt wurde, ergab zweifelsfrei die Symmetrieklasse D_{4h} . (Siehe Fig. 4.)

Es ist somit für beide Salze die Raumgruppe D_{4h}^7 sichergestellt.

¹⁾ Siehe H. Mark, Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. S. 370. Tabelle 66.

II. Teil.

Diskussion zur Lage der Atome.

Im ersten Teil wurde für beide Körper die Raumgruppe D_{4h}^7 bewiesen und die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper zu zwei errechnet. Es müssen also 2 N -, 8 C -, 24 H -, 2 Cl - bzw. 2 Mn - und 8 O -Atome im Elementarkörper untergebracht werden können. Die Symmetrieverhältnisse unserer Raumgruppe gestatten die Anordnung dieser Atome in mannigfacher Weise¹⁾.

Für unsere Atome kommen folgende Lagen in Betracht:

(a) bei Wyckoff, das ist 33 bei Mark-Rosbaud mit der Eigensymm. V_d ,	
(b) » » » » 44 » » » » V_d ,	
(c) » » » » 173 » » » » C_{4v} ,	
(g) » » » » 340 » » » » C_2 ,	
(h) » » » » 320 » » » » C_2 ,	
(i) » » » » 478 » » » » C_s ,	
(j) » » » » 479 » » » » C_s ,	
(k) » » » » 625 » » » » C_1 .	

(a), (b), (c)²⁾ sind Hauptlagen im Sinne Weissenbergs³⁾. Da zwei Moleküle mit je zwei Kernatomen (N und Cl bzw. Mn) im Elementarkörper unterzubringen sind, so müssen diese Kernatome die Hauptpunktlagen einnehmen. Das heißt, N und Cl (Mn) liegen in (a) und (b), oder eines dieser Atome befindet sich in (c). Die Theorie der Leitpunktlagen, wie sie Weissenberg in der Zeitschrift für physikalische Chemie, Haberheft⁴⁾, entwickelt hat, gibt in unserm Falle leider keine Unterscheidungsmöglichkeit, da sowohl (a), als auch (b) und (c) Leitpunktlagen sind.

Für die 8 O - und 8 C -Atome beschränken wir uns auf die Diskussion der achtzähligen Lagen. Es wäre freilich rein numerisch auch möglich, durch Kombination von zwei vierzähligen Lagen die Sauerstoff- oder Kohlenstoffatome anzuordnen. Indessen ist in allen bisher erforschten Strukturen die Parallelität zwischen der chemisch geforderten und strukturetheoretischen Gleichwertigkeit so oft gefunden, daß wir in unserem Falle ohne Bedenken diese Tatsache verwenden können.

1) Siehe z. B. Wyckoff, Theory of Space-Groups oder die Tabelle von Mark-Rosbaud in Mark, Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik.

2) Bezeichnung der Atomlagen nach Wyckoff, Theory of Space-Groups.

3) Z. Krist. **62**, 43 und 52. 1925.

4) K. Weissenberg, Zur Molekulartheorie

der Kristalle. Z. phys. Ch. **139**, 524. 1928.

Allerdings ist es für die 24 *H*-Atome nicht möglich, eine für alle Atome gleichwertige kristallographische Lage zu finden. Man muß z. B. eine 16-zählige mit einer 8-zähligen Lage kombinieren [z. B. (*k*) mit (*i*)]. Aber trotz dieser kristallographischen Ungleichwertigkeit kann der chemischen Forderung der Zugehörigkeit von drei *H*-Atomen zu einem *C*-Atom durch passende Wahl der Parameter Genüge geschehen, bei welcher auch der Abstand der *H*-Atome vom *C*-Atom gleich und ihre Lage relativ zu diesem noch symmetrisch sein könnte. Es findet sich eine solche kristallographisch ungleichwertige Lage der *H*-Atome ziemlich häufig in der Literatur, wie z. B. im Gitter des Ammoniumchlorids, NH_4Cl . Die allgemeine Meinung geht anscheinend dahin, den — elektronenlosen — Wasserstoffatomen größere Freiheiten zu gestatten als der anderen Atomen. Diese Tatsache, daß für die *H*-Atome keine gleichwertige Lage vorhanden ist, kann also nicht gegen unsere Bevorzugung der achtzähligen Lagen für die 8 *O*- und die 8 *C*-Atome angeführt werden.

Betrachten wir nun die durch die Raumgruppe gegebenen Anordnungsmöglichkeiten für die Sauerstoff- und Kohlenstoffatome, so erkennen wir als charakteristisch, daß sich in allen Fällen die Achtzahl so zerlegen läßt, daß Vierergruppen gleichwertiger Atome entstehen. Diese Viereranordnungen gruppieren sich um die zweizähligen Lagen (*a*), (*b*) oder (*c*), eine strukturtheoretische Forderung, die mit der chemischen übereinstimmt. Wir haben offensichtlich ein Radikalionengitter vor uns, mit dem einen Ion $N(CH_3)_4$ und dem anderen ClO_4 bzw. MnO_4 .

Die Anordnungsmöglichkeiten von regelmäßigen Vierergruppen symmetrisch zu einem Zentralatom sind: tetragonales Bisphenoid, Quadrat und quadratische Pyramide. (Wegen des tetragonalen Kristallsystems kommen Pyramiden mit rechteckiger oder rhombischer Basis nicht in Betracht.)

Die Symmetrieverhältnisse von $D_{4h}^{7/2}$ erlauben nun alle diese Möglichkeiten. Im folgenden sind die sich ergebenden Kombinationen einzeln diskutiert und durch Figuren erläutert.

1. Um den Punkt $\{0\ 0\ 0\}$ kann eine tetraedrische Anordnung der Atome getroffen werden, zu der von der achtzähligen Lage (*i*) die eine Hälfte der Atome benötigt wird. Das Ganze wird dadurch verdoppelt, daß zum Punkt $\{0\ 0\ 0\}$ der Punkt $\{\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\}$ gehört, der die andere Hälfte der Atome der Lage (*i*) für sich in Anspruch nimmt. Das zweite Bisphenoid ist relativ zum ersten um 90° gedreht; die Mittelpunkte der Bisphenoide liegen aber in gleicher Höhe in bezug auf die *c*-Achse.

Die Freiheitsgrade der Lage (*i*) erlauben noch eine zweite tetraedrische Anordnung, nämlich um die Punkte $\{0\ 0\ \frac{1}{2}\}$ und $\{\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\}$. [D. h. um die Punkte der Lage (*b*).] Bei dieser Anordnung also nimmt jedes unserer Ionen eine (doppelte) tetraedrische Lage ein.

Wir bezeichnen diese Lage symbolisch mit T (d. h. mit T_1 bzw. T_2 , wobei offen gelassen ist, welchem Ion der Index 1 oder 2 zukommt). Fig. 2.

2. Bei den Wyckoffschen Lagen (g) und (h) befinden sich je vier Atome in einer ebenen, quadratischen Anordnung und zwar sowohl um

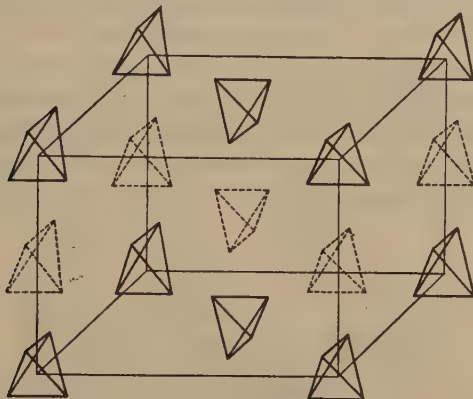


Fig. 2. Lage TT (i).

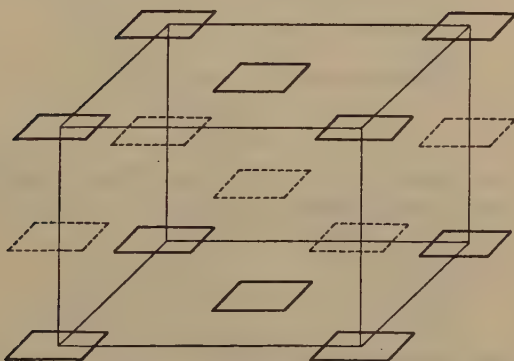


Fig. 3. Lage QQ (g) und (h).

den Punkt $\{0\ 0\ 0\}$ (mit $\{\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\}$) als auch um $\{0\ 0\ \frac{1}{2}\}$ (mit $\{\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\}$). Diese Quadrate, senkrecht zur c -Achse, liegen also entweder in der Höhe 0 oder $\frac{1}{2}$, auf die Basisfläche bezogen. Diese Anordnung hat einen Freiheitsgrad, der lediglich in der Verschiebungsmöglichkeit längs der Diagonale des Basisquadrates besteht. In diesem Falle ist wiederum für jedes unserer Ionen eine doppelte Anordnung möglich. Wir symbolisieren sie mit Q (Q_1 bzw. Q_2). Fig. 3.

3. Eine weitere quadratische Lagemöglichkeit bietet die Lage (*j*), nämlich Quadrate um irgendeinen Punkt der vierzähligen Drehachsen, die auf den Seitenmitten des Basisquadrates errichtet sind. Diese Quadrate liegen so, daß ihre Kanten den Kanten des Basisquadrates parallel laufen. Sie haben außer der Freiheit ihrer Seitenlänge noch einen Freiheitsgrad infolge ihrer Verschiebungsmöglichkeit im ganzen längs der vierzähligen Drehachsen. Diese Verschiebung kann aber nur so erfolgen, daß je zwei gegenüberliegende in gleicher Höhe (+ *v*) über der Basisfläche liegen, während die beiden anderen um denselben Betrag (− *v*) unter der Basisfläche des Elementarkörpers sich befinden. Auch hier ist wiederum für jede unserer Vierergruppen eine doppelte Anordnung möglich. Wir bezeichnen sie mit *P* (*P*₁ bzw. *P*₂). Fig. 4.

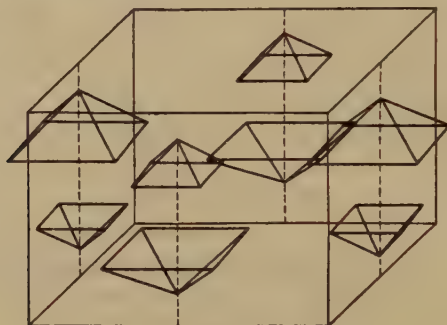


Fig. 4. Lage *PP* (*j*).

Es sind nun weiterhin Kombinationen dieser geschilderten Lagen möglich, die sich folgendermaßen ergeben:

*T*₁ *T*₂ Fig. 2.

*T*₁ *Q*₂ Fig. 5.

*Q*₁ *Q*₂ » 3.

*T*₁ *P*₂ » 6.

*P*₁ *P*₂ » 4.

*Q*₁ *P*₂ » 7.

Die Zahl der Kombinationen erhöht sich jedoch auf neun, da sich die Anordnungen mit ungleichartigen Gruppen, Fig. 5—7, durch Vertauschung der Indizes verdoppeln.

Relativ zu diesen *O*- bzw. *C*-Atomen könnte die Lage der zentralen Atome *Cl* bzw. *Mn* und *N*, die sich in (*a*), (*b*) oder (*c*) befinden, rein strukturell noch beliebig sein.

Man wird aber die Anordnung immer so treffen, daß die strenge Zugehörigkeit dieser Atome zu den *C*- bzw. *O*-Atomen auch räumlich zum Ausdruck kommt. Liegt ein Zentralatom z. B. in (*a*), so befindet es sich im Mittelpunkt des tetragonalen Bisphenoids oder Quadrates, das

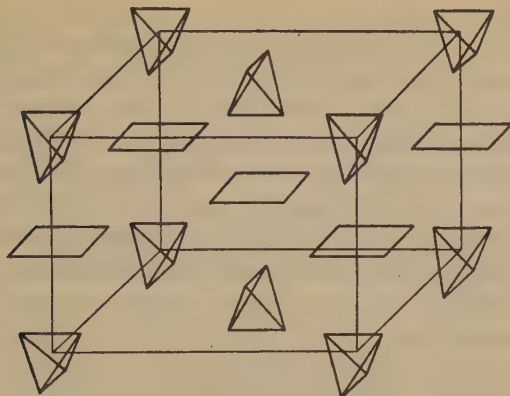


Fig. 5. Lage TQ (i) und (h).

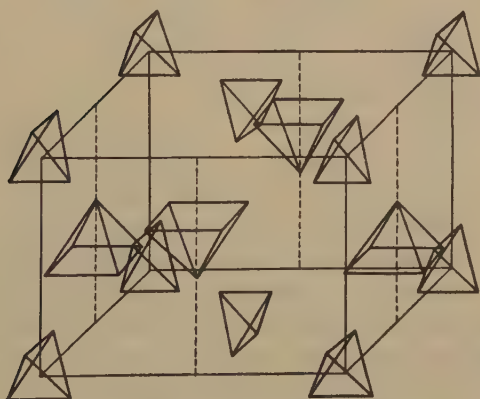


Fig. 6. Lage TP (z) und (j).

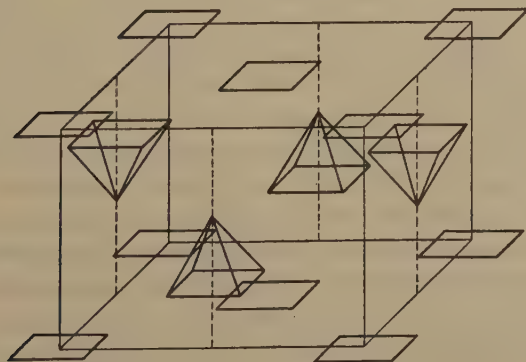
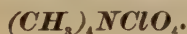


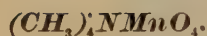
Fig. 7. Lage QP (g) und (j).

von den Atomen der Lage (*i*) oder (*g*) gebildet wird. Befindet es sich dagegen in (*c*), so bildet es mit den Atomen der Lage (*j*) eine Pyramide, in deren Spitze es sich befindet. Es wäre dagegen ungereimt, das *Cl*-Atom z. B. in die Lage (*c*) und die zugehörigen *O*-Atome in (*i*) zu versetzen, weil es dann außerhalb des von den vier *O*-Atomen gebildeten Bisphenoids sich befinden würde.

Eine der oben erklärten Anordnungen, nämlich *QQ* (Fig. 3), kann nun durch den Röntgenbefund von vornherein ausgeschlossen werden. Bei dieser Atomlage wäre das Gitter exakt basiszentriert, und dann müßten die Reflexe mit $h + k = \text{ungerade}$ verschwinden¹⁾. Diese Ebenen sind aber zahlreich und intensiv vorhanden:



101 st.	102 st.	121 st.	124 sch.
103 m.	302 m.	123 m.	322 m.
301 st.	304 s.sch.	141 m.	342 sch.
305 sch.		143 sch.	



101 st.	102 m.	121 sch.	124 sch.
103 m.	302 sch.	123 sch.	162 sch.
301 m.	304 sch.	143 sch.	324 sch.
305 sch.			

Aber auch die Kombination *TQ*, Fig. 5, läßt sich sehr unwahrscheinlich machen, bei welcher also das eine Ion eine tetraedrische Anordnung, das andere die eines Quadrates hat. Es läßt sich nun leicht zeigen, daß die Sauerstoffatome sich nicht in dieser quadratischen Lage befinden können, weil in diesem Falle alle *O*-Atome in einer zur *c*-Achse senkrechten Ebene liegen. Nimmt man nämlich für die Sauerstoffatome Kugelgestalt an und berechnet aus den Dimensionen des Elementarkörpers die Größe des Sauerstoffradius, so findet man $r = 1,21$ als obere Grenze. Nun ist aber gerade die Größe des Sauerstoffatoms in ähnlichen Verbindungen recht genau und oft bestimmt worden²⁾, und für diese Größe wird stets ein Wert $r = 1,32 - 1,40 \text{ \AA}$ angegeben. In unserem Falle aber müßte der Sauerstoffradius um ungefähr 40% kleiner angenommen werden als sonst in der Literatur üblich ist.

Vor allem aber sprechen röntgenographische Befunde gegen diese Anordnung, da sich die Atome in den Lagen (*a*), (*b*), (*h*) und (*i*) befinden. Den Auslöschungsbedingungen gemäß können nämlich die Atome, die

1) Wyckoff, Auslöschungstabellen, Z. Krist. **66**, 97. 1927.

2) Siehe W. L. Bragg und G. Brown, The Crystalline Structure of Chrysoberyll, Pr. Roy. Soc. **110**, 34. 1926 und A. Berkenheim, Z. phys. Ch. **141**, 35. 1929.

sich in den Lagen (a), (b) und (h) befinden, bei Ebenen (hkl), bei welchen $h+k$ ungerade ist, nichts zur Intensität beitragen, so daß deren Intensität lediglich von den in (i) befindlichen Atomen herrühren müßte. Diese Ebenen müßten also im Vergleich zu den anderen Ebenen sehr abgeschwächt erscheinen. Diese Reflexe jedoch sind zahlreich und intensiv, wie die Tabelle auf S. 58 beweist. Wir können also auch diese Anordnung TQ als unwahrscheinlich bezeichnen.

Von den noch verbleibenden Anordnungsmöglichkeiten TT , TP , QP und PP erlaubt TT allein eine tetraedrische Gestalt beider Ionen, während alle anderen Anordnungen die C - oder die O -Atome in eine ebene Lage verweisen.

Im folgenden soll nun eine auf Intensitätsbeobachtungen gestützte Betrachtung gegeben werden, welche von den gesamten Anordnungsmöglichkeiten (abgesehen von der oben bereits völlig ausgeschlossenen Anordnung QQ) TT als die weitaus wahrscheinlichste ergeben wird.

Wir können die Berechnungen bequem und mit einem hohen Grad von Sicherheit durchführen, wenn wir nur Ebenen ($hk0$) betrachten, d. h. Ebenen der c -Zone, bei denen natürlich bei den Auslöschungsbedingungen unserer Raumgruppe D_{4h}^7 nur solche in Frage kommen, bei denen $h+k$ gerade ist.

Für diese Ebenen ergibt nämlich der Strukturfaktor ($S = e^{-2\pi i(h \cdot u + k \cdot v)}$) für die Lagen (a) und (b) den Wert $\psi \cdot (+2)$ (ψ bezeichnet den Lauefaktor), und für die Lage (c):

$$\psi \cdot (+2) \text{ (wenn } h \text{ und } k \text{ gerade sind),}$$

$$\psi \cdot (-2) \text{ (wenn } h \text{ und } k \text{ ungerade sind).}$$

Der Beitrag unserer N - und Cl - (bzw. Mn -)Atome, die sich nur in diesen Lagen befinden können, ist also — bis auf das Vorzeichen bei (c) — konstant, also unabhängig von h und k .

Dagegen liefern die zweimal vier O - und zweimal vier C -Atome einen von den Ebenenindizes und ihren Parametern abhängigen Beitrag.

Nach Ausführung der Umrechnungen ergeben sich folgende Ausdrücke:

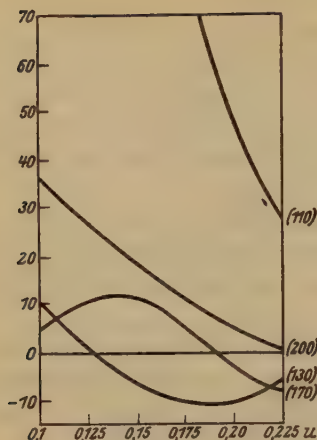
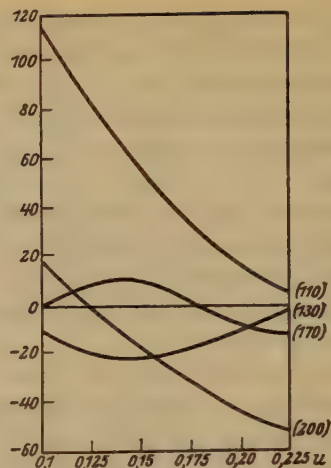
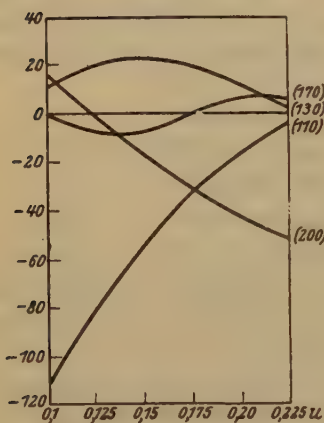
$$\text{Für die Lage (i): } +8 \cdot \cos \pi u (h+k) \cdot \cos \pi u (h-k).$$

$$\text{Für die Lagen (g) oder (h): } +8 \cdot \cos 2\pi u \cdot h \cdot \cos 2\pi u \cdot k.$$

$$\text{Für die Lage (j): } \pm 8 \cdot \cos 2\pi u \cdot h \cdot \cos 2\pi u \cdot k,$$

das obere Vorzeichen für gerades h und k , das untere für ungerades h und k . $-u-$ ist der der betreffenden Atomart zukommende Parameter.

Wir betrachten nun die Intensitäten der Ebenen (440), (200), (430) und (470). Hiervon hat experimentell (440) die stärkste Intensität, dann folgt (200), während (430) und (470) mit mäßig schwach und schwach zu bezeichnen sind.

Fig. 8. T [Lage (i)].Fig. 9. Q [Lage (g) oder (h)].Fig. 10. P [Lage (j)].

Diese gefundenen Intensitäten sind mit den hypothetisch zu errechnenden Intensitäten zu vergleichen.

Für diesen Vergleich ist es erforderlich, noch den Lorentz-, Polarisations- und Häufigkeitsfaktor zu berücksichtigen (vom Temperaturfaktor ist abgesehen worden).

Soweit nun die Amplitude — d. h. die Wurzel aus der Intensität — von dem variablen Anteil abhängt, ist ihr Verlauf in den Fig. 8—10 jeweils für eine der hypothetisch als möglich gefundenen Anordnungen als Funktion des Parameters u eingetragen.

Hierbei sind die oben genannten Faktoren mit einbezogen, d. h. die Kurven geben den Verlauf des Produktes aus Lorentz-, Polarisations-, Häufigkeits- und dem Strukturfaktor als Funktion des Parameters u wieder.

Die Größe u wird nur zwischen 0,1 und 0,225 variiert, weil sich außerhalb dieser Grenzen räumliche Unmöglichkeiten ergeben würden.

Im allgemeinen gehört in das Produkt noch der Lauefaktor hinein. In unserem Falle aber hat der Lauefaktor kein größenordnungsmäßiges Überwiegen eines einzelnen Gliedes zur Folge; auch wäre die Ionisierung

zu berücksichtigen, die aber hier kaum genau angegeben werden kann. Wir bleiben wohl im Rahmen des Zulässigen, wenn wir das Streuvermögen unserer Atome als nicht verschieden voneinander ansehen und deshalb von der Hinzufügung eines Lauefaktors bei jedem Summenglied absehen.

Wir diskutieren nun die vorn mit den Buchstaben T , Q und P symbolisierten Kombinationen an Hand der Figuren. Für jede unserer Ebenen setzt sich die zu errechnende Intensität aus einer Summe von vier Gliedern zusammen, jedes Glied von je einer Atomsorte herrührend.

Für die Kombination TT , also N in (a), Cl (bzw. Mn) in (b), C in (i) und O in (i), ergibt sich:

	N	$Cl(Mn)$	C	O
(100)	konstant positiv	konstant positiv	groß, positiv	groß, positiv
(200)	konstant positiv	konstant positiv	positiv	positiv
(130)	konstant positiv	konstant positiv	klein, meist negativ	klein, meist negativ
(170)	konstant positiv	konstant positiv	klein, meist positiv	klein, meist positiv

Wie man erkennt, ergibt die horizontale Summierung der Einzelbeträge für die Ebenen eine Reihenfolge der Intensität, welche mit der tatsächlich beobachteten gut übereinstimmt, d. h. es ergibt sich $(110) > (200)$, (170) und (130) ; $(200) >$ als (130) und (170) , während (130) und (170) annähernd gleich groß sind.

Für die anderen Kombinationen aber ist dies nicht der Fall, wie aus den folgenden tabellarischen Zusammenstellungen hervorgeht.

Bei TQ , also N in (a), $Cl(Mn)$ in (b), C in (i) und O in (h),
oder N in (a), $Cl(Mn)$ in (b), C in (g) und O in (i),

sind die Glieder für

	N	$Cl(Mn)$	C	O
(110)	konstant positiv	konstant positiv	groß, positiv	groß, positiv
(200)	konstant positiv	konstant positiv	positiv	negativ
(130)	konstant positiv	konstant positiv	klein, meist negativ	klein, negativ
(170)	konstant positiv	konstant positiv	klein, meist positiv	klein, positiv und negativ

Es ergibt sich also die Intensität von $(110) > (200)$, (130) und (170) ; die Stärke der Ebene (200) kommt aber nicht zum Ausdruck, es ist zwar $(200) < (110)$; aber (200) ist nicht erheblich stärker als (130) und (170) , was dem tatsächlichen Befund widerspricht.

Bei TP , also N in (a), $Cl(Mn)$ in (c), C in (z) und O in (j) ist:

	N	$Cl(Mn)$	C	O
(110)	konstant positiv	konstant negativ	groß, positiv	groß, negativ
(200)	konstant positiv	konstant positiv	positiv	vorwiegend negativ
(130)	konstant positiv	konstant negativ	klein, vorwiegend negativ	klein, positiv
(170)	konstant positiv	konstant negativ	klein, vorwiegend positiv	klein, positiv und negativ

Es wird also sowohl die gefundene Stärke von (110) als auch von (200) im Verhältnis zu den schwachen Ebenen nicht richtig wiedergegeben.

Bei QP , also N in (a), $Cl(Mn)$ in (c), C in (g) und O in (j), ist:

	N	$Cl(Mn)$	C	O
(110)	konstant positiv	konstant negativ	groß, positiv	groß, negativ
(200)	konstant positiv	konstant positiv	negativ	vorwiegend negativ
(130)	konstant positiv	konstant negativ	klein, negativ	klein, positiv
(170)	konstant positiv	konstant negativ	klein, positiv und negativ	klein, positiv und negativ

Auch hier wird wiederum das Verhältnis der geschätzten Intensitäten nicht richtig ausgedrückt.

Bei PP , also N und $Cl(Mn)$ in (c), C und O in (j), ist:

	N	$Cl(Mn)$	C	O
(110)	konstant negativ	konstant negativ	negativ	negativ
(200)	konstant positiv	konstant positiv	vorwiegend negativ	vorwiegend negativ
(130)	konstant negativ	konstant negativ	klein, positiv	klein, positiv
(170)	konstant negativ	konstant negativ	klein, negativ und positiv	klein, negativ und positiv

Bei dieser Anordnung wird also die Stärke der Ebene (110) richtig wiedergegeben, denn alle vier Vorzeichen wirken gleichsinnig, die Ebene (200) aber erscheint zwar kleiner als (110), sie ist aber ungefähr gleich (130) und (170).

Man sieht also, daß die Intensitätsverhältnisse bei diesen herausgegriffenen Ebenen am besten durch die Anordnung TT wiedergegeben werden, hier allein ist nämlich:

$$(110) \gg (200) > (130) \text{ und } (170).$$

Eine Weiterführung der Untersuchung, die etwa eine Bestimmung der Parameter u und v für die Lage der O - und C -Atome aus den Intensitätsverhältnissen zum Ziele hätte, scheint wegen der Unsicherheit der Intensitätsfaktoren, vornehmlich des Lauefaktors, wenig ratsam.

Als sicher ist bisher nur festgestellt, daß der Lauefaktor eine monotone Funktion der Ordnungszahl ist, und sich mit zunehmender Größe des Ablenkungswinkels nur wenig ändert. Bei unseren Intensitätsbetrachtungen haben wir lediglich von diesen Tatsachen Gebrauch gemacht. Wir erachten aber, trotz der Unsicherheit der Intensitätsfaktoren, die tetraedrische Anordnung beider Ionenradikale für erwiesen.

Zusammenfassung.

Für das $(CH_3)_4NClO_4$ sowohl als auch für $(CH_3)_4NMnO_4$ wurde die Raumgruppe D_{4h}^7 mit Hilfe von Drehkristall- und Laueaufnahmen röntgenographisch sichergestellt und die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper zu zwei errechnet.

Die Identitätsabschnitte sind:

Für das Perchlorat: $J_a = 8,290$; $J_c = 6,006$; $a:c = 1:0,728$.

Für das Permanganat: $J_a = 8,439$; $J_c = 6,049$; $a:c = 1:0,708$.

Die Atome bilden ein Radikalionengitter mit den Ionen $N(CH_3)_4$ und ClO_4 bzw. MnO_4 .

Für die Atome sind folgende Lagen weitaus am wahrscheinlichsten:

N in (a) , Cl oder Mn in (b) , C in (\bar{i}) und O in (\bar{i}) .

Beide Ionen haben demnach die Gestalt eines tetragonalen Bisphenoids. Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danken wir für die Überlassung eines rotierenden Gleichrichters.

Eingegangen den 13. April 1929.

IV. Über die Kohäsionsverhältnisse einiger künstlichen Kristalle und über die Bedeutung der Gleitungen für gewisse Zustandsänderungen.

Von

O. Mügge in Göttingen.

(Mit 9 Textfiguren)

1. Diamminzinkchlorid, $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$.

Für die Übersendung dieser Kristalle bin ich Herrn F. M. Jaeger in Groningen zu Danke verpflichtet. Die Kristalle sind rhombisch (vgl. Groth, Chem. Krist. I, 254) und, wie mir Herr Jäger mitteilte, dadurch ausgezeichnet, daß sie sich um die Achse c tordieren lassen.

Diese Fähigkeit beruht nach der angestellten Untersuchung darauf, daß die nach (110) vollkommen und auch nach (010) noch gut spaltbaren Kristalle sehr leicht Translationen eingehen nach

$$T_1 = (110), t_1 = [001].$$

Dies macht sich namentlich auf den ebenfalls vollkommenen Spaltflächen (011) durch starke Streifung bemerkbar (Fig. 4); die Streifen durchkreuzen sich auch, ihre Grenzflächen weichen bald nach der einen bald nach der andern Seite von der Hauptfläche ab, im wesentlichen findet an ihnen nur Beugung des Lichtes statt. Bei Beanspruchung auf Torsion um c verhalten sich die Kristalle (ähnlich Antimonglanz) so, als wären sie während der Beanspruchung in Fäden $\parallel c$ zerfallen von denen jeder einzelne beliebig verbiegbar und nach seiner Längsrichtung verschiebbar, aber nicht dehnbar ist. Während aber bei Antimonglanz bei der Drillung nur eine Translationsebene, nämlich (010) [neben der Spaltung nach (100) und (110)] wirksam ist, sind es hier zwei gleichwertige, also in dieser Hinsicht ähnlich wie bei Phosgenit (wo aber Drillbarkeit nicht nachgewiesen ist).

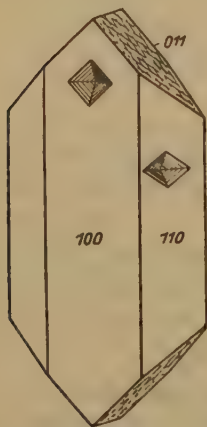


Fig. 4. Diamminzinkchlorid.
Translationsstreifung auf (011) .
Schlagfiguren auf (100) u. (110) .

Sehr starke Deformation erzielt man, wenn man bei durch (110) und (100) säulenförmigen Kristallen nach einer Fläche (011) in der Richtung $[0\bar{1}1]$ eine Gleitung zu bewirken sucht. Es findet dann eine Knickung der Fläche (010) um $[100]$ statt, wobei (100) fast eben bleibt und die Fläche (011) sich mit sich kreuzenden Translationsstreifen nach (110) und $(\bar{1}10)$ bedeckt. Die Knickung einer Fläche (110) um $[1\bar{1}0]$ analog bewirkt, hat wesentlich nur Translation nach (110) zur Folge, während Lamellen nach $(1\bar{1}0)$ (das nur einen stumpfen Knick erhält) fast fehlen.

Da vom Diamminzinkchlorid auch gewachsene Zwillinge nach (110) beschrieben und auch unter meinem Material vorhanden sind, wurde

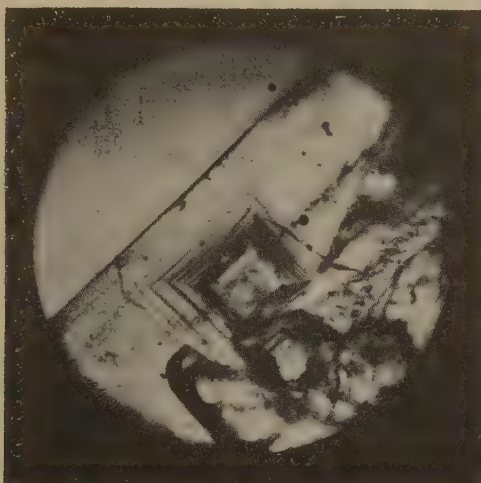


Fig. 2. Zinkamminchlorid. Schlagfigur auf (100); links oben Kante zu (011).

eingehend geprüft, ob nicht etwa statt oder neben Translation einfache Schiebung nach $k_1 = (110)$ vor sich ginge. Indessen blieben die sehr blanken Spaltflächen (110) auch nach starken Deformationen vollkommen streifenfrei, während bei einfachen Schiebungen nach $k_1 = (110)$ und $k_2 = (h\bar{k}0)$ etwa (d. i. $\sigma_2 = [kh0]$) die Spuren der Zwillingslamellen auf ihnen hätten erkennbar sein müssen.¹⁾ Auch konnten durch Spaltblättchen

1) Nach $k_1 = (110)$ entstandene Zwillingslamellen würden nur dann auf $(1\bar{1}0)$ sich geometrisch nicht bemerkbar machen können, wenn die Schiebungsrichtung $\parallel [001]$ sein könnte. Derartige Schiebungen sind aber unmöglich, da sie eine irrationale Grundzone σ_2 nach sich ziehen würden. Es verdient bemerkt zu werden, daß dies stets der Fall sein würde, obwohl die zweite Kreisschnittsebene k_2 dabei (hhl) wäre und also rational sein könnte. Es zeigt dies, daß die Charakterisierung einer einfachen Schiebung durch zwei Kreisschnittsebenen im allgemeinen nicht zu empfehlen ist.

nach (110) und (011) , wie auch im Schliff nach (001) , aus deformierten Kristallen keine optisch abweichenden Lamellen erkannt werden.

Außer den Flächen (110) sind aber auch die Flächen (011) sehr vollkommene Translationsflächen auf die man aufmerksam wird, wenn man auf (100) und (110) Schlagfiguren herstellt. Sie entstehen auf (100) wenn man $(\bar{1}00)$ auf eine etwas nachgiebige Unterlage legt und mittels eines etwas abgerundeten Körners einen leisen Schlag auf (100) führt. Sie bestehen auf (100) aus trichterförmigen Vertiefungen wie Fig. 4 und 2, deren rhombischer Umriß parallel den Kanten zu (011) und $(0\bar{1}1)$ läuft. Auf der Fläche $(\bar{1}00)$ entspricht dieser Vertiefung eine vierseitige genau senkrecht darunterliegende erhabene Pyramide. Die Seitenflächen sowohl der vertieften wie der erhabenen Pyramide sind glänzend, scheinbar

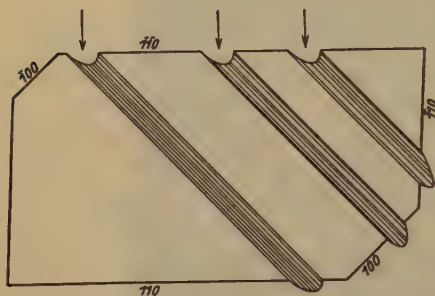


Fig. 3. Diamminzinkchlorid. Schlaggruben auf $\bar{1}\bar{1}0$ u. Schlaghügel auf 110 , 100 u. $\bar{1}10$.

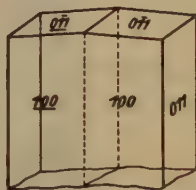


Fig. 4. Diamminzinkchlorid. Zwillings nach (011) .

zylindrisch gerundet, aber streifig und wellig parallel den Kanten $[400 : 011]$. Stellt man die Figur nahe einer Kante $[400 : 011]$ her und beobachtet nach Abspalten parallel (011) das Profil der Schlagfigur im durchfallenden Licht, so läßt sich feststellen, daß im Zuge der Schlagfigur $\perp (100)$ keinerlei Umbiegungen um die Kante $[400 : 011]$ stattgefunden haben, daß vielmehr die im Zuge der Figur liegenden Teile durchaus gleichzeitig mit den daneben liegenden auslöschen. Die Spur der Schlagfigur verrät sich nur durch feine, von der vertieften zur erhabenen Pyramide $\perp (100)$ verlaufende Streifen, die Spaltung nach (110) durchsetzt die nach $T_2 = (011)$ verschobenen Teile ohne Ablenkung [wie umgekehrt die Spaltung nach (011) die nach $T_1 = (110)$ verschobenen], es hat also nur eine Translation längs den beiden Flächen $T_2 = (011)$ stattgefunden mit der gemeinsamen Translationsrichtung $t_2 = [400]$.

Auch diese Translation scheint durchaus auf eine Richtung, hier $[400]$, beschränkt. Denn stellt man auf dieselbe Art wie auf (100) eine Schlagfigur auf (110) her, so findet, auch wenn der Körner genau senk-

recht auf (110) aufgesetzt ist, keine Translation in dieser Richtung statt, sondern die der vertieften Pyramide entsprechende erhabene auf der Gegenfläche ($\bar{1}\bar{1}0$) [deren Begrenzung wieder ein Rhombus, parallel den Kanten zu (011) ist, also von anderem Winkel als auf (100)] liegt nicht senkrecht unter der angeschlagenen Stelle, sondern in der Richtung [100] schräg unter ihr, eventuell also auf einer Fläche ($\bar{1}10$) oder auch ($\bar{1}00$), Fig. 3. Auch hier kann man sich optisch oder durch Spaltung nach (110) oder ($\bar{1}10$) davon überzeugen, daß die verschobenen Teile keine Änderung ihrer kristallographischen Orientierung erfahren haben.

Drückt man den Kristall während des Schlages auf den Körner fest gegen eine nicht nachgiebige Unterlage, so findet keine Translation statt, man erhält keine Schlagfigur, der Kristall zerspringt nach den Spaltflächen (110), (010) und (011).

Ebenso wie Zwillinge nach (110), nur viel seltener, finden sich solche nach (011) von dem Habitus wie Fig. 4. An ihnen konnte außer der Parallelität der Flächen (011) und (100) gemessen werden:

$$0\bar{1}1 : 0\bar{1}\bar{1} = 5^\circ 40', \quad (\text{berechnet } 5^\circ 47' \text{ nach Jaeger}).$$

Es wurde deshalb auch nach einfachen Schiebungen nach (011) gesucht, aber ohne Erfolg.

Das Diamminzinkchlorid zeichnet sich also durch eine große Mannigfaltigkeit der plastischen Bewegungen aus. Beide Translationen erinnern insofern an jene des Phosgenit als sie gleichzeitig nach zwei Flächen T in der Richtung ihrer Schnittkante erfolgen¹⁾, ihre Effekte sind aber doch merklich verschieden. Bei den Translationen nach $T_1 = (110)$ mit $t_1 = [001]$ bilden die verschobenen Teile dünne Lamellen nach T_1 die größere Teile des Kristalls durchsetzen, sich wohl unabhängig von der parallelen Nachbarlamelle verschieben, aber durch die gleichartige Translationsfläche $T_1' = (\bar{1}\bar{1}0)$ nicht in Teile von merklich verschiedenem Translationsbetrag zerlegt werden, so daß auf (011) dadurch lang fortsetzende Streifung $\parallel (110)$ entsteht. Bei den beschriebenen Translationen längs $T_2 = (011)$ treten dagegen stets beide Ebenen, $T_2 = (011)$ und $T_2' = (0\bar{1}1)$ in Funktion, so daß jede Lamelle nach T_2 durch die gleichwertige nach T_2' in Fäden zerlegt wird, für deren jeden der Translationsbetrag längs t_2 ein verschiedener ist. Bei der Beanspruchung auf Biegung um f_1 in $T_1 = (110)$ wird T_1' kaum beansprucht.

Wären unter den Kristallen auch nach (011) säulenförmige, so könnte man auf ihren Flächen (011) vermutlich ähnliche Schlagfiguren wie auf (110) und auch Biegung um ihre Richtung $f = [0\bar{1}1]$ erzielen, vermutlich auch Torsion um [100].

1) Ebenso die Taricco'schen Translationen am Bleiglanz gleichzeitig nach zwei Würfelflächen in der Richtung ihrer Kante.

Der Unterschied im Effekt verwischt sich in der Tat erheblich bei Beanspruchung auf Biegung um $[040]$, wo T_1 und T_1' und gleichzeitig wahrscheinlich auch T_2 und T_2' im Spiele sind, da letztere zur Richtung $[040]$ nicht wesentlich anders liegen als T_1 und T_1' . Bei der Torsion um $c = [001]$ erscheinen auf (110) und $(\bar{1}\bar{1}0)$ nur hier und da kurze sich kreuzende Streifen parallel (041) und $(0\bar{4}1)$, sie ist also wohl wesentlich nur durch Translationen nach T_1 und T_1' und die Spaltbarkeit nach denselben Flächen und nach (010) bedingt.

2. Amidoguanidinnitrat $\text{CH}_6\text{N}_4 \cdot \text{HNO}_3$ ¹⁾.

Diese Substanz bildet nach einer Richtung verlängerte Blättchen meist von noch nicht 0,1 mm Dicke; Randflächen sind sehr selten; die Blättchen zerfasern sich leicht nach der Längsrichtung, verbiegen sich auch sehr leicht und gehen einfache Schiebungen ein.

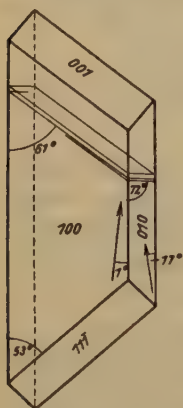


Fig. 5.
Amidoguanidinnitrat.

Triklin, (anscheinend holodrisch)

$$a : b : c = 0,5732 : 1 : 4,1320$$

$$A = 112^\circ 49' \quad B = 111^\circ 49' \quad C = 79^\circ 48\frac{1}{2}'$$

$$\alpha = 119^\circ 41' \quad \beta = 118^\circ 50' \quad \gamma = 68^\circ 46'$$

(im Oktanten vorn, rechts, oben).

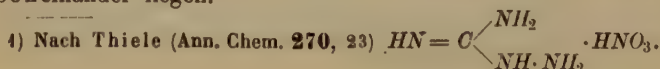
Formen: (100) , (010) , (001) , (111) .

Taflig nach (100) , meist stark verlängert nach der Achse c ; (010) als Kristallfläche nicht meßbar, als Spaltfläche sehr gut; (001) , wie auch (111) nur an je einem Kristall gut meßbar beobachtet. Ideale Kombination Fig. 5; der wirkliche Habitus wegen der Dünne und Länge der Täfelchen figürlich nicht wiederzugeben.

Die Kristalle sind fast stets verzwillingt:

1) Hemitrop nach (100) mit Zusammensetzung nach derselben Fläche. Angesichts des Fehlens von Randflächen und der unten angegebenen optischen Orientierung können sie erst beim Zerspalten nach (010) an dem Winkel $(010) : (\bar{0}\bar{1}0)$ als Zwillinge nach diesem Gesetz erkannt werden.

2) Hemitrop um die Achse $c = [001]$; sie sind wegen des Fehlens von Randflächen nur optisch von einfachen Kristallen und den Zwillingen nach (100) zu unterscheiden und wegen der geringen Auslöschungsschiefe auf (100) auch nur dann, wenn die Zusammensetzung nach einer Fläche schräg zu (100) erfolgt, so daß (100) und $(\bar{1}00)$ zum Teil oder ganz nebeneinander liegen.



3) Zwillinge nach $[010]$ die durch einfache Schiebungen entstehen, während gewachsene Zwillinge dieser Art nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnten.

	gemessen	berechnet
$100 : 010 = 100^\circ 11\frac{1}{2}'^*$	—	—
$— : 001 = 68\ 44^*$	—	—
$010 : — = 67\ 44^*$	—	—
$100 : 11\bar{1} = 38\ 04^*$	—	—
$010 : — = 77\ 00^*$	—	—
$010 : 010 = 20\ 40$		$20^\circ 23'$
$001 : 001 = 42\ 42\ ca.$		$43\ 38$
$K_1 : 010 = 59\ 43$		$59\ 44$
$K_1 : 100 = 69\ 43$		$69\ 46$
$\alpha = [001] : [010] = 119\ 30$		$119\ 44$
$\beta = [001] : [100] = —$		$118\ 50$
$\gamma = [010] : [100] = —$		$68\ 46$
$[001] : [011] = 52\ 48$		$53\ 07$
$[K_1 : 010] : [001] = 72\ 04$		$74\ 48\frac{1}{2}$
$[001] : [001] = 58\ 36$		$58\ 22$

Optisches. Auf (100) geht die c' entsprechende Auslöschungsrichtung der Kante zur Spaltfläche (010) fast parallel, bildet mit ihr nur einen Winkel von $4,0^\circ$ im stumpfen Winkel der Kanten zu (001) und (010) . Diese Auslöschungsschiefe wird auffallend in Zwillingen nach $[001]$, weil hier (100) und (100) meist nebeneinander liegen. Im konvergenten homogenen Licht bemerkt man, daß auf (100) eine optische Symmetrieachse merklich senkrecht steht und die Doppelbrechung ungewöhnlich stark ist. Auf der Spaltfläche (010) bildet die c' entsprechende Auslöschungsrichtung mit der Kante zu (100) einen Winkel von zirka 17° im stumpfen Winkel der Kante zu (001) ; sie ist wenig scharf bestimmbar, weil zu (010) die spitze negative Bisektrix eines kleinen Achsenwinkels unter ungefähr 80° geneigt ist. Die Achsenebene liegt parallel c' ; an Spaltblättchen nach (010) in Zwillingen nach (100) und $[001]$ sieht man natürlich zwei Achsenbilder in symmetrischer Lage zu (100) bzw. $[001]$, während durch (100) weder die eine noch die andere Zwillingsbildung im konvergenten Licht deutlich wird.

Kohäsion. Spaltbarkeit nach (010) sehr vollkommen; das scheint deshalb bemerkenswert, weil diese Fläche als Wachstumsfläche nicht auftritt, und nach der Tafelfläche (100) keine Spaltbarkeit verläuft.

Translation außerordentlich leicht, ebenfalls nach (010); dabei sehr leicht verbiegbar¹⁾, mindestens annähernd um die Normale der Achse c in (010), da (100) dabei annähernd eben bleibt; es ist also wahrscheinlich $t = [001]$, womit stimmt, daß (100) anscheinend frei von Streifung bleibt. Auch windschiefe Verbiegungen von (010) wurden beobachtet.

Einfache Schiebungen nach [010] treten sehr leicht ein, wenn man ein auf etwas nachgiebiger Unterlage liegendes Blättchen nach (100) drückt. Es erscheinen feine, zwischen gekreuzten Nikols sich scharf abhebende Streifen die auf (100) parallel der Kante zu (001) verlaufen, also unter $60^\circ 49'$ geneigt zu den Spaltrissen nach (010) Fig. 5. Ihre optische Orientierung kann gewöhnlich nicht ermittelt werden, da sie in der Regel sehr dünn sind und schräg, im Sinne einer Fläche ($\bar{h}0l$) einfallen. Stellt man aus einem solchen Blättchen nach (100) durch Aufsetzen einer Nadel ein Spaltblättchen nach (010) her, so erscheinen die Lamellen hier als Streifen, die unter rund 72° zur Kante zu (100) im stumpfen Winkel β geneigt sind; sie fallen auch hier so schräg zur Oberfläche ein, daß ihre optische Orientierung nicht bestimmbar ist. In Zwillingen nach (100), die durch (010) optisch leicht erkennbar sind, liegt die Spur der Lamellen auf (010) und (010) symmetrisch in bezug auf die Kante zu (100); auf (100) laufen natürlich die Spuren parallel, fallen aber nach entgegengesetzten Seiten zu (100) ein. In Zwillingen nach [001] liegen die Spuren der Lamellen symmetrisch zur Achse c sowohl auf (100) wie auf (010).

Bei dem Mangel von Randflächen ist die Erzeugung von Zwillinglamellen nach [010] das bequemste Mittel sich über die Lage von (001) usw. zu orientieren und festzustellen, ob ein einfacher Kristall oder ein Zwilling nach (100) oder [010] vorliegt.

Die Spuren der Lamellen waren auf (100) und (010) unter dem Mikroskop so genau meßbar, daß es möglich schien, ihre Einlagerungsfläche $K_1 = (h0l)$ zu bestimmen. Es ergab sich:

$$K_1 = h:0:l = -0,390:0:4$$

Zu demselben Werte führten Messungen an Absonderungsflächen nach der Gleitfläche; sie ließen sich ebenfalls mit solcher Genauigkeit ausführen, daß an der Irrationalität der Gleitfläche nicht zu zweifeln ist, zumal in Hinsicht darauf, daß rationale Gleitflächen sich durch besonders einfache Indizes auszuzeichnen pflegen. Da andererseits auch sicher war, daß die Gleitfläche in der rationalen und sehr einfachen Zone [010] lag, kam als Zwillingsgesetz nur [010] in Frage.

1) Kleine Spaltblättchen zeigen unter dem Mikroskop bruchlose Biegung bis um 450° mit nur 0,2 mm Krümmungsradius.

Durch scheerende Beanspruchung eines Blättchens etwas schräg zur Achse c gelang es schließlich, etwas breitere Lamellen zu erhalten. Die Blättchen zerfasern dabei zwar nach (010) , indessen konnte unter dem Mikroskop und am Goniometer festgestellt werden, daß die Fläche (100) dabei keine Lagenänderung erfährt, dagegen ihre Kante zu (010) in eine Lage kommt, die mindestens sehr annähernd symmetrisch zur ursprünglichen in bezug auf die Spur der Lamellen ist, so daß also (010) als zweite Kreisschnittsebene anzusehen ist. Fig. 6 zeigt ein Stück eines schmalen Blättchens nach (100) seitlich begrenzt von (010) mit relativ breiten

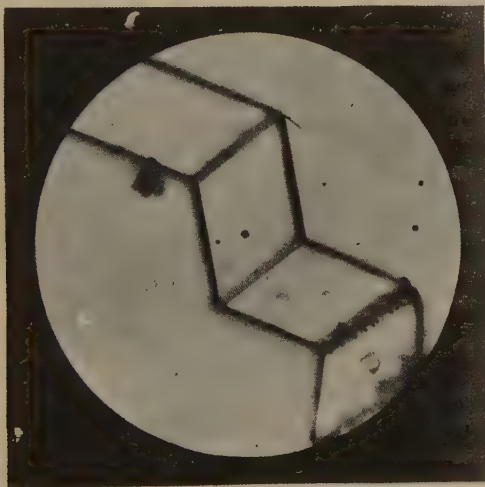


Fig. 6. Amidoguanidinnitrat. Einfache Schiebung $\sigma_1 = [040]$, $K_2 = (010)$.
(Gesehen durch (100) . Vergr. ca. $300\times$.) Seitl. Kante zu (010) .

Zwillingslamellen nach $[010]$. Bei Annahme von (010) als zweiter Kreisschnittsebene berechnen sich für die erste irrationale Kreisschnittsebene und Gleitfläche K_1 die in der Winkeltabelle aufgeführten Neigungen zu (010) und (100) , die mit den gemessenen innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen. Eine Messung des Winkels zwischen verschobener und unverschobener Fläche K_2 gelang bei der Kleinheit des Objekts zwar nicht, indessen waren die Lamellen eben breit genug für die Feststellung, daß ihre Auslöschung durch $(\underline{100})$ symmetrisch zu der durch (100) liegt, es kann also kein Zweifel sein, daß das Schema der einfachen Schiebung ist

$$\sigma_1 = [010], K_2 = (010).$$

Bei der einfachen Schiebung tritt meist auch Translation und Biegung oder Knickung ein, wobei die geknickten Teile sich längs der irratio-

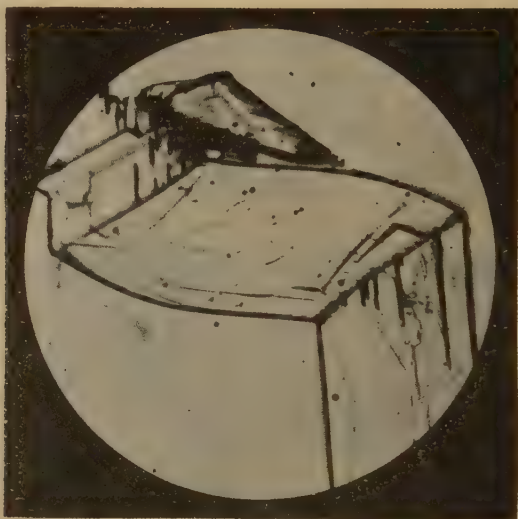


Fig. 7. Amidoguanidinnitrat. Einfache Schiebung nach $\sigma_1 = [010]$ mit $K_2 = (040)$, dazu Translation nach $T = (010)$ mit $t = [001]$ u. Knickung um die Kante $K_1 : (010)$. Gew. Licht. Vergr. 300 \times .

nenalen Gleitfläche K_1 von den andern abgrenzen. In der Nähe der Grenzfläche sind dann die geknickten Teile nahezu in Zwillingstellung nach $[010]$. Präparate wie Fig. 7 machen den

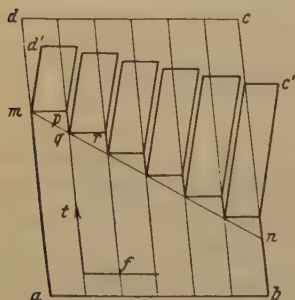


Fig. 8. Modell zur Knickung eines Blättchens nach $T = (010) = abcd$ mit $am \parallel t$, $ab \parallel f$ um die irrationale Kante $mn = [K_1 : 010]$ durch Zerfall in schmale Streifen (Fäden) $\parallel t = [001]$ (perspektiv.).

Eindruck, daß zunächst die Zwillingstellung erreicht wurde, daß dann aber noch Translation längs (010) und Biegung um die Kante $K_1 : (010)$ eintrat. Die Normale dieser irrationalen Kante in (010) ist aber ebenfalls irrational, längs ihr könnte also keine Translation vor sich gehen, da sie keine Deckschiebung sein würde. Es ist mir daher wahrscheinlicher, daß die Ebene (010) nicht als Ganzes die Translation erfährt, sondern daß sie in Fäden $\parallel c = [001]$ zerfällt, von denen jeder unabhängig vom Nachbarfaden sich in seiner Längsrichtung bewegt,

wobei der Betrag der Translation von der Lage seiner Ursprungsstelle in der Knickkante abhängt (Fig. 8, perspektivisch; das rechteckige Stück $abcd$ einer Translationsschicht mit $ad \parallel t$ ist bis zur Knicklinie mn in Streifen (Fäden) zerschnitten, deren jeder um mp , bzw. qr usw. um den gleichen Winkel nach oben geknickt ist; $md' = md$, $nc' = nc$ usw.) Zwischen den Fäden klaffen dabei Lücken auf, und während in der Richtung der scheerenden Kraft eine Verkürzung des Abstandes ad' gegenüber ad usw. stattfindet, tritt in der Richtung $\perp T$ eine Auflockerung ein. Die Photographie, Fig. 7, einer solchen geknickten Partie, gesehen durch



Fig. 9. Amidoguanidinnitrat. Einfache Schiebung $\sigma_1 = [010]$, $K_2 = (010)$ + Translation $T = (010)$, $t = [001]$ und Knickung um $K_1 : (010)$. Nik. gekr.

(100), zeigt deutlich die Verdickung des Teiles zwischen den Knicklinien rechts und links, wo die Fäden festgehalten werden und daher ihren normalen Abstand bewahrt haben. Die Fäden zeigen eine Krümmung mit Wendepunkt, daher zwischen gekreuzten Nikols jeder gleichzeitig an zwei Stellen auslöscht, deren Tangenten rund 4° von einem Nikolhauptschnitt abweichen (Photogr. Fig. 9). Die Sprünge die in dem verbogenen mittleren Teil der Fig. 7 und 9 schräg zur Kante zu (010) verlaufen, ziehen von den Stellen geringster Krümmung (Wendepunkten, Ecke links oben bzw. rechts unten) zu den Stellen stärkster Krümmung (links unten bzw. rechts oben)¹⁾.

¹⁾ Analoge Betrachtungen sind auch wohl auf geologische Vorgänge anwendbar. Translatorische Bewegungen längs Schichten-, Schieferungs- oder neugebildeten Scheer-

In kleiner Menge fanden sich neben den soeben beschriebenen triklinen Blättchen noch rosettenartige Aggregate trübweißer gleichseitig-dreikantiger Pyramiden und Doppelpyramiden mit annähernd symmetrischer breiter Abstumpfung der Spitze; die Seitenflächen liegen steil zur Endfläche, sind aber wie letztere selbst für Messungen zu uneben. Die Kriställchen sind sehr weich, zerblättern leicht und sind auch sonst anscheinend leicht deformierbar. Durch die perlmutterglänzende Endfläche gesehen keine Auslöschung, im konvergenten Licht zweiachsig mit kleinem Achsenwinkel und wechselnder Lage der Achsenebene, Blättchen mit verschiedener Lage sich überdeckend, starke Doppelbrechung.

Denkt man sich die vorher beschriebenen triklinen Blättchen nach (100) nicht einfach sondern vielfach verzwilligt nach (100), [001] und [010], so erscheint in der allen Individuen gemeinsamen Fläche (100) der Winkel von annähernd 60° zwischen den Kanten zu (010) und (001) in mehreren Lagen, so daß der Umriß des ganzen Zwillingsskomplexes pseudotrigonal werden kann. Die steilen Pyramidenflächen der trigonal erscheinenden Blättchen könnten nach ihrer Verteilung (nicht aber nach ihrer Neigung zur trigonalen Basis) den Flächen (010) der triklinen Modifikation entsprechen.

Es war an dem mangelhaften und sparsamen Material nicht möglich weitere Untersuchungen anzustellen; es könnten aber die pseudotrigonalen Kristalle vielleicht unter etwas anderen Bedingungen als die triklinen Kristalle entstanden und in diese umgewandelt sein. Übrigens erinnern diese Aggregationen einigermaßen an die der Chlorite.

Calcium-, Strontium- und Baryum-Butyrat.

Calciumbutyrat (monoklin).

Geometrisches. Es lagen nur Aggregate perlmutterglänzender, gekrümmter und ineinander gedrehter und verfilzter Blätter und Stengel vor, in deren Zwischenräumen sich ganz selten noch halbwegs ebenflächige dünne Blättchen mit sehr schmalen und streifigen Seitenflächen

flächen ($\gg S$ -flächen) sind ja häufig und vielfach verknüpft mit Faltung und Fältelung. Soweit dabei die Translation längs einem $\gg S$ die Faltung erleichtern sollte, müßte dabei die Faltungsachse senkrecht zur Translationsrichtung t laufen, wenn nicht eine Zerteilung der $\gg S$ -flächen in dünne Streifen $\parallel t$ stattfinden könnte, etwa durch Kräftepaare, deren Drehachsen senkrecht $\gg S$ stehen und die z. B. aus einem gewöhnlichen Schiefer einen Griffelschiefer machen könnten. Unter dem Druck der überlastenden Gesteinsmasse wird dabei allerdings seltener noch als beim einfachen Kristall eine Auflockerung unter einfacher Aufwölbung von T um f zustande kommen als eine vielfache Fältelung die den Betrag der Volumenvermehrung erheblich herabsetzt.

fanden. Sie sind meist gestreckt nach der zweizähligen Achse; nimmt man die Tafelfläche (Spaltfläche) als (001), so gehören die schmalen Randflächen dem Klinopinakoid und einem unter $76\frac{1}{2}^\circ$ zu (001) geneigten Klinodoma. Genauere Messungen waren nicht möglich, andere Randflächen wurden nicht beobachtet.

Optisches. Die Auslöschung durch die Tafelfläche (001) ist nur unvollständig; auch nahezu planparallele Blättchen zeigen an verschiedenen Stellen verschiedene Interferenzfarben, deren Intensität allerdings ein Minimum wird, wenn die Kante zu (010) parallel einem Nikol liegt. Im konvergenten Licht erscheinen durch (001) fast stets zwei optische Achsen, deren Verbindungsbarre bei Parallelstellung mit einem Nikol parallel (010) verläuft, es fehlt aber die Querbarre, auch sind die isochromatischen Kurven um die Achsen meist ganz ungleich weit, und bei schräger Stellung von (010) zu den Nikolhauptschnitten sind die Interferenzkurven gestört, bei Parallelstellung sind die Achsenbilder der Lage nach im übrigen oft deutlich symmetrisch zur Normalen von (001). Die beiden optischen Achsen gehören also nicht zusammen, die Erscheinungen deuten vielmehr auf Zwillingbildung nach der Tafelfläche (001) unter Übereinanderlagerung der dünntafeligen Individuen. Dementsprechend findet man nur unter dünnen nach (001) abgespaltenen Blättchen zuweilen eines mit einfacher Interferenzfigur und kann hier feststellen, daß die spitze positive Bisektrix nicht sehr schief zum Blättchen steht, der Achsenwinkel klein ist, mit $\varrho < \nu$, die Doppelbrechung stark. Die Blättchen lassen sich mit feinem Messer nach (010) durchschneiden; auf solchen (immerhin sehr unvollkommenen) Plättchen scheint die Auslöschung zirka 41° zur Spur von (001) geneigt zu sein; sie löschen aber nur in einzelnen parallel (001) verlaufenden Streifen einigermaßen aus, die zwischenliegenden bleiben in allen Stellungen hell. Das spricht auch für Zwillinglamellierung, wobei die feinen Lamellen optisch nicht zur Geltung kommen, da die Schnitte nicht sehr dünn und auch nicht hinreichend genau senkrecht zur Zwillingfläche (001) geführt werden können.

Kohäsion. Glimmerartige Spaltbarkeit nach (001), ebene Spaltblättchen sind wegen der großen Weichheit und leichten Biegsamkeit kaum zu erhalten. Translation nach (001), bevorzugte Translationsrichtung ist anscheinend [010]. Die Randflächen (0kl) werden beim Biegen um $f = [100]$ sehr fein streifig. Es besteht aber auch Biegsamkeit um [010] und zwischenliegenden Richtungen, auch Torquierbarkeit. Faserige Bruchflächen sind (h0l) und (0kl).

Baryumbutyrat (monoklin).

Unter den ähnlich wie beim Kalksalz verkrümmten und verfilzten Blättchen nach (001) fanden sich dickere, die durch deutliches und meßbares (010) begrenzt, sonst aber ohne Randflächen waren. Sie sind hier langgestreckt nach der Kante zu (010). Das perlmutterglänzende (001) stets krummflächig, das glasglänzende (010) mit einer mit rhombischer Symmetrie nicht mehr verträglichen Oberflächenzeichnung, (001) etwas streifig \parallel (010) (anscheinend sogenannte Kombinationsstreifung).

Optisches. Wie beim Calciumsalz erscheinen die Blättchen nach (001) mit fleckig wechselnden Interferenzfarben, die in der Stellung: Kante zu (010) parallel einem Nikol die geringste Intensität aufweisen, parallel jener Kante liegt a' . Eine optische Achse neigt in Luft unter etwa 42° zu (001), eine zweite symmetrisch zu (001) geneigte Achse gehört auch hier nach (001) eingelagerten Zwillingslamellen an. Nur auf herausgespaltenen dünnen Blättchen ist die Interferenzfigur manchmal ungestört, die Achsenebene parallel (010); die zweite zugehörige Achse tritt auf (001) nicht mehr aus, $2V$ anscheinend annähernd 90° ; Dispersion der durch (001) sichtbaren Achse nicht merklich, Doppelbrechung ziemlich stark. Im Schnitt nach (010) liegt eine Auslöschungsrichtung unter etwa 33° geneigt zur Kante zu (001), man erkennt deutlich die eingelagerten, allerdings nicht selbständig auslöschenden Zwillingslamellen nach (001).

Kohäsion. Die Kristalle lassen sich um [010] aufrollen, um [100] zu Rinnen biegen; beides weist auf leichte Translation nach (001), ebenso die faserigen Bruchflächen ($h0l$) und ($0kl$) nach denen die Kristalle sich leicht zerschneiden lassen.

Strontiumbutyrat (rhombisch).

Auch hiervon liegen nur ineinander verwundene dünne Blättchen vor, zwischen denen nur selten solche sich finden, die auf einer Seite von sehr schmalen Seitenflächen begrenzt werden. Unter diesen ist zweifellos festgestellt eine zur Tafelfläche (001) senkrechte, die wieder als (010) genommen wurde, dreimal wurde in der Zone zu (010) auch eine Randfläche mit $67^\circ 40'$ Neigung zu (001) beobachtet; andere, nur einmal beobachtete, sind wohl unsicher.

Die Blättchen löschen im Gegensatz zu den vorher behandelten Salzen durch (001) vollkommen und gleichförmig aus, parallel der Kante zu (010) liegt a , und die Beobachtung im konvergenten Licht zeigt die positive Bisektrix senkrecht (001), Ebene der optischen Achsen \parallel (010). Dementsprechend erfolgt die Auslöschung durch die Fläche (010), soweit deren Schmalheit dies festzustellen erlaubt, parallel der Kante zu (001). Keine Spur von Zwillingsbau nach (001).

Die Kristalle sind also zweifellos rhombisch, dabei aber, wie in ihrem Habitus, so auch in ihren Kohäsionseigenschaften durchaus ähnlich denen des Calcium- und Baryumbutyrate: sehr weich, sehr vollkommen spaltbar nach (001), um [040] aufzurollen, um [100] zu Rinnen verbiegbare, auch um zwischenliegende Richtungen zu verbiegen und tordieren. Man kommt also zur Vermutung, daß das Strontiumbutyrat eine ähnliche Struktur hat wie das Calcium- und Baryumsalz, sich aber von letzteren durch »molekulare« Zwillingbildung nach (001), also etwa hinzutreten einer zweizähligen Dreh- oder Schraubenachse senkrecht zu (001) oder parallel der Kante [100] unterscheidet.

Bedeutung der Gleitungen für gewisse Zustandsänderungen.

Der, wie mir scheint, sehr glückliche Gedanke von Alexander und Herrmann¹⁾, in den sogenannten flüssigen Kristallen Aggregate von Vertretern der zwei- und eindimensionalen Kristallstrukturgruppen zu sehen, drängt dazu, die Kristalle mit Translationsvermögen als Übergänge zwischen den gewöhnlichen »festen« Kristallen einerseits und den smektischen und nematischen Kristallen und den gewöhnlichen Flüssigkeiten andererseits aufzufassen. Die mit der der gewöhnlichen Flüssigkeiten vergleichbare Beweglichkeit der flüssigen Kristalle erklärt sich aus der Leichtigkeit, mit der sie längs ihren Ebenen aufeinander gleiten bzw. parallel ihren Längsrichtungen sich aneinander vorbeischieben können und aus dem geringen Widerstand, den beide einer Krümmung entgegensetzen. Da die Translation erfahrungsgemäß eine gewisse Auflockerung längs den Translations Ebenen bewirkt, vermutlich dadurch, daß der Translationsbetrag bei Eintritt von Biegungen (eine Beanspruchung auf Biegung wird die auf Schiebung fast stets begleiten) für zwei benachbarte Ebenen T i. A. nicht mehr ein ganzes Vielfaches einer Deckschiebung sein kann, werden dadurch Annäherungen an smektische (zweidimensionale) Kristallaggregate vermittelt, sie werden um so größer sein, je dünner die einzelnen Translationspakete werden; die von Grandjean²⁾ beobachteten Stufen (»structure en gradins«) entsprechen vielleicht den Rändern solcher sehr dünner Translationspakete³⁾.

Die Kristalle mit zwei oder mehr tautozonalen Translationsebenen mit gemeinsamer Translationsrichtung t bei denen, zumal bei Bean-

1) Z. Krist. **69**, 285, 1928. 2) Grandjean, C. r. **166**, 165, 1918.

3) Die Höhe der Stufen beträgt nach G. 0,4—0,2 μ , nähert sich also submikroskopischen Dimensionen; nach Gaubert (C. r. **177**, 698, 1923) scheint die Höhe zu schwanken und mit steigender Temperatur abzunehmen. Von derselben Größenordnung sind vielfach auch die Abstände von Translationsstreifen wie man sie z. B. an natürlichen verbogenen Goldtäfeln nach (444) beobachten kann.

spruchung auf Torsion um t ein Zerfall in Fäden¹⁾ parallel t eintreten kann, vermitteln den Übergang zu Aggregaten eindimensionaler (nematischer) Kristalle, bei denen die Parallellagerung der Fäden, wie vorher der Blättchen parallel T , bevorzugt sein wird.

Bei Kristallen endlich mit drei oder mehr Scharen ungleicher oder gleicher Ebenen T , erstere z. B. bei dem oben beschriebenen Diamminzinkchlorid, letztere u. a. bei allen regulären Kristallen, sind Übergänge in 0-dimensionale, d. h. gewöhnliche Flüssigkeiten (Schmelzen) zu erwarten, bei regulären Kristallen nur in solche. Hier ist also, wie früher schon gelegentlich hervorgehoben, i. A. die gleichmäßigste, wenn auch nicht grade die leichteste, Bildsamkeit zu erwarten, wie das für die regulären Metalle Cu , Ag , Au mit ihren schon 1899 ermittelten vier gleichwertigen Scharen T gegenüber anderen Metallen von Alters her bekannt ist.

An die Energie-Aufnahme in solchen durch Translation aufgelockerten Kristallen (wie sie in der Umkristallisation sich zeigt) und ihre Analogie mit der Aufnahme der Schmelzwärme, ferner an die für viele Kristalle nachgewiesene Zunahme der Plastizität mit steigender Temperatur braucht hier kaum erinnert zu werden, dagegen ist es vielleicht angebracht darauf hinzuweisen, daß die ausgezeichnetsten Vertreter leicht deformierbarer Minerale sich noch in einer andern Hinsicht smektischen und nematischen Substanzen immerhin dadurch nähern, daß die Randflächen, die den letzteren natürlich fehlen, bei vielen von ihnen auffallend schlecht oder selten so gut wie bei andern Kristallen entwickelt sind. Jeder Mineraloge weiß, daß es schwer hält oder unmöglich ist Kristalle mit guten Randflächen von Mineralien mit so ausgezeichneter Translationsfähigkeit wie Graphit, Molybdänglanz, Aüripigment, Eis, Brucit, Koenenit, Glimmer, Chlorit, Talk u. a. zu erhalten. Für künstliche Kristalle²⁾ mit guter Translationsfähigkeit gilt nach meinen Erfahrungen vielfach dasselbe (obwohl nachträgliche Deformation hier vermieden werden kann).

Nach der Auffassung von Alexander und Herrmann könnte man demnach von einem schrittweisen und zugleich vektoriell verlaufenden

1) Das von Kossel (»Die molekularen Vorgänge beim Kristallwachstum« in Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie, 1928) benutzte Wort »Kette« ist vielleicht vorzuziehen, da es die Zusammensetzung aus gleichartigen Gliedern bezeichnet.

2) Es sind darunter viele deren Elastizitätsgrenze sicher weit unter der des Steinsalzes liegt, so daß auch in dieser Hinsicht Annäherung an den flüssigen Zustand besteht. Bei dem namentlich von O. Lehmann untersuchten ölsauren Kali scheint schon die Oberflächenspannung der Kristalle in ihrer Lösung auszureichen, erhebliche Deformation hervorzurufen, die zur Vereinigung zweier Individuen zu einem einzigen, d. h. einer Umkristallisation (mißbräuchlich »Rekristallisation«) führt (andere Auffassung bei Vorländer, Chem. Krist. d. Flüssigk., 1924, 27). Die oben beschriebenen buttersauren Salze scheinen von der Plastizität des ölsauren Kalis nicht sehr entfernt.

Schmelzvorgang sprechen. Bei den meisten Kristallen werden vielleicht die zwei- und eindimensionalen Stufen dieses Prozesses übersprungen oder kommen nicht zur Beobachtung, letztere ist nur möglich bei jenen Stoffen, die innerhalb eines hinreichend großen Temperatur- (und Druck-) Intervalles im smektischen oder nematischen Zustande verharrten können. Wenn nun durch den plastischen Zustand der »festen« Kristalle eine Annäherung an die smektische oder nematische Phase angedeutet ist, wird man in ihrer Struktur vielleicht Merkmale finden in denen sie den letzteren ähneln: große Kohäsionskräfte zwischen den derselben Ebene T oder derselben »Kette« t angehörigen benachbarten Teilchen gegenüber viel kleineren zwischen Teilchen die, obwohl benachbart, doch nicht demselben T oder t angehören. Insofern könnte diese Auffassung von der Bedeutung der Translationsvorgänge für die der Zustandsänderungen sich fruchtbar erweisen¹⁾.

Nach dem eben für die Translationen Gesagten wird man sich fragen ob auch hinsichtlich der zu einfachen Schiebungen fähigen Kristalle von einer Annäherung an einen neuen Zustand gesprochen werden kann. Das trifft, wie schon früher oft betont ist, insofern zu, als bei vielen (namentlich pseudo-symmetrischen) Kristallen die einfachen Schiebungen ebenfalls einer mit steigender Temperatur erfolgenden Zustandsänderung vorausgehen und derart verlaufen, daß dadurch in mancher Hinsicht Annäherung an eine andere, in der Tat höher symmetrische Modifikation desselben Stoffes erreicht wird. Obwohl es bisher nicht gelungen ist, einwandfrei hinsichtlich aller kristallographischen Eigenschaften zu zeigen, wie ein solcher Übergang, hier aus einem dreidimensionalen kristallinen Zustand in einen anderen dreidimensionalen, vor sich gehen kann, wenn die Gleitniveaus bis zu molekularem Abstand sich nähern, kann es doch keinem Zweifel unterliegen, daß auch hier ein sehr enger Zusammenhang zwischen Gleitung und Zustandsänderung besteht.

In beiden Fällen, sowohl bei Translation wie bei einfachen Schiebungen ist der Übergang in die neue Phase dadurch charakterisiert, daß die Mobilisation und Auflösung des alten Gitterverbandes im Gegensatz

1) Durch die während des Druckes dieser Bemerkungen erschienenen Ausführungen von Staudinger und Signer (Z. Krist. 70, 492) werden weitere Zusammenhänge zwischen der Deformationsfähigkeit der Kristalle und ihrer »Dimensionalität« wahrscheinlich gemacht. Es scheint wohl denkbar, daß, entsprechend dem Wechsel im Bau der »Makromoleküle«, der Übergang von gewöhnlichen zu flüssigen Kristallen infolge anderer Lage von t_1 zu T_2 und von t_2 zu T_1 als oben angenommen wurde auf mancherlei Weise zustande kommt. Im übrigen bleibt abzuwarten, wie weit die Auffassung von Alexander und Herrmann sich geeignet erweist, die außerordentlichen Mannigfaltigkeit der an den flüssigen Kristallen beobachteten Erscheinungen zu erklären.

zu dem (wenigstens scheinbar¹⁾) ungeordneten durch Schmelzung oder Auflösung nach kristallographischen Regeln verläuft, indem er (zunächst wenigstens) auf die Bewegung längs bestimmten rationalen Ebenen oder Richtungen oder beiden beschränkt ist.

Ähnlich wie in den letztverflossenen Jahrzehnten für die polymorphen Umwandlungen, stellt sich übrigens auch hinsichtlich der Translationen und einfachen Schiebungen immer mehr heraus, daß die Zahl der dazu fähigen Kristalle viel größer ist als man früher wohl annahm. Unter den etwa 4000—5000 kristallographisch untersuchten Substanzen ist bei etwa 300 Gleitvermögen nachgewiesen, wahrscheinlich aber noch bei vielen anderen vorhanden, denn bei der kristallographischen Untersuchung künstlicher Kristalle ist darauf bisher wenig geachtet. — Ähnliches gilt anscheinend für die smektischen und nematischen Zustände. Vorländer (l. c.) spricht von mehr als 2000 kristallinisch flüssigen Substanzen.

Eingegangen den 29. April 1929.

4) Es ist für den gegenwärtigen Zeitpunkt sicher charakteristisch, daß Kossel (l. c.) den Auf- und Abbau der Kristalle bei Wachstum und Auflösung (Schmelzung) auch in drei Stufen verfolgt.

V. Die Grundzüge der Lehre von der Symmetrie auf Linien und in Ebenen.

Von

A. M. Günzburg in Charkow.

(Mit 38 Textfiguren.)

Diese Arbeit wurde von mir im wesentlichen in den Jahren 1920—1923 verfaßt. In dieser Zeit hatte ich keine Möglichkeit ähnliche Arbeiten anderer Forscher zu studieren. Soweit mir bis jetzt bekannt geworden ist, sind unterdessen über denselben Stoff Abhandlungen von Herrn Prof. Dr. Niggli und Herrn Prof. G. Polya veröffentlicht¹⁾. Die beiden Autoren wußten aber nichts von meiner Arbeit.

I. Allgemeines.

Die Lehre von der Symmetrie ist eine rein geometrische Disziplin, die auf spekulativem Wege aus einfachen Sätzen abgeleitet werden kann, und zu ihrem Aufbau die empirischen Gesetze der Kristallographie nicht zu Hilfe zu ziehen braucht.

Die Symmetrie ist eine Eigenschaft des Euklidischen Raumes. Sie offenbart sich in den Figuren, die als begrenzte Teile eines geometrischen Gebietes — Linie, Fläche, Raum — aufzufassen sind. Die linearen und oberflächlichen Figuren sind gleich, wenn sie zur Kongruenz gebracht werden können. Räumliche Figuren sind gleich, wenn ihre entsprechenden Begrenzungselemente und Schnitte gleich sind. Figuren können rechte und linke sein. Zwei verschieden gerichtete gleiche Figuren bilden ein Figurenpaar.

Zwei verschieden gerichtete Figuren können bei entsprechender Lage durch Reflexion zur Kongruenz gebracht werden. Als Spiegel können Punkte, gerade Linien und Flächen auftreten.

Ein gegenseitig reflektiertes Figurenpaar werden wir als konjugiert bezeichnen. Die Reflexion ist einfach, wenn sie von jedem Spiegel unabhängig vollbracht wird, und kombiniert, wenn sie durch eine Kombination von Spiegeln geschieht.

Zwei gleich gerichtete — rechte oder linke — Figuren können durch Umdrehung und Übertragung zur Kongruenz gebracht werden.

¹⁾ Diese Zeitschr. 60, 279 und 283. 1924.

Die Symmetrie wird definiert als die Eigenschaft der gleichen Figuren durch Reflexion, Umdrehung und Übertragung ein Gebiet, dessen Teil die Figuren bilden, in der Weise auszufüllen, daß die Figuren sich nicht überdecken, und daß zwischen ihnen keine Lücken entstehen. Es folgt daraus, daß die symmetrische Ausfüllung eines Gebietes durch gleiche Figuren die ökonomischste Art jeder Ausfüllung ist.

Da die Kongruenz der Figuren durch ihre Bewegung im Raum erreicht wird, und diese Bewegung nur in drei Arten möglich ist — in Form von geradliniger Übertragung (Translation), in Form einer Umdrehung um eine Achse und in Form einer schraubenförmigen Bewegung, — kann die Symmetrie nur in diesen drei Arten auftreten. Den Inhalt unserer Betrachtungen werden wir — um eine zweckmäßige Darstellung zu erhalten — in folgender Weise gliedern:

1. Symmetrie auf Linien.
2. { Symmetrie auf einer Ebene.
Symmetrie auf einer Kugelfläche.
3. { Raumsymmetrie.
Netzsymmetrie im Raum.
Symmetrische Polyeder.

Bei der weiteren Darstellung des Gegenstandes wird das schon allgemein Bekannte nur insofern erwähnt, als es eine lückenlose Darstellung des Systems verlangt.

II. Die Symmetrie auf den Linien.

Als Symmetriegerbiete kommen nur drei Linien in Betracht: die Gerade, der Kreis und die Schraubenlinie.

Auf einer Geraden kann eine Reihe von Spiegeln in Form von Punkten zweierlei Art A und B existieren, die abwechselnd auf gleichen Distanzen liegen. Bei unabhängiger Wirkung der Punkte A und B bekommt man auf der Geraden eine Reihe reeller Abbildungen von Abschnitten CD in der Weise, daß nach jedem Abschnitt CD ein gleicher Abschnitt DC folgt. Dieser Fall ergibt eine ganze Symmetrie: $\frac{1}{2}S$.

Bei kombinierter Wirkung der Punkte A und B werden alle Abbildungen DC imaginär; es bleiben nur die reellen Abbildungen CD . Dieser Fall ergibt eine halbe Symmetrie $\frac{1}{4}S$. Dasselbe gilt von der Symmetrie auf einem Kreis; es ist aber die zusätzliche Bedingung zu erfüllen, daß der Kreis in eine gerade Zahl von Bögen AB oder BA geteilt werden muß. Sie kann also als $\frac{1}{2}S$ ganze und als $\frac{1}{4}S$ halbe Symmetrie existieren. Die Symmetrie auf einer Schraubenlinie kann wie evident nur kombiniert sein; es wirken somit die Punkte A und B immer

paarweise, aber ihr Abstand braucht in keiner Beziehung zur vollen Umdrehung des Gewindes zu stehen. Es kann also in diesem Falle nur $\frac{1}{2}S$ (halbe Schraubensymmetrie) auftreten.

In der Natur kommt die Schraubensymmetrie in Form der Disposition der Blätter um den Stengel vor. Dabei müssen folgende Bedingungen erfüllt werden, die die maximale Belichtung der Pflanze bewirken:

Die Blätter sind in gleichen Abständen auf nur einer Schraubenlinie angeordnet, wobei sie möglichst gleichmäßig den Stengel zu bekleiden haben und nicht in einer Vertikalen übereinander liegen dürfen. Die Schraubenlinie muß möglichst kleine Ganghöhe besitzen. Durch jedes Blatt gehen zwei Schraubenlinien: eine rechtsläufige und eine linksläufige.

Wenn in einem Abstand K am Stengel n Blätter angeordnet sind, und die Zahlen der vollen Umdrehungen für beide Linien m und p sind, so ist

$$m + p = n.$$

Zwei Linien, die durch ein Blatt gehen, schneiden sich im nächstfolgenden Blatt so, daß die horizontale Projektion des einen Teiles mehr als die Hälfte des vollen Umdrehungskreises, die Projektion des anderen Teiles mehr als ein Drittel desselben Kreises ausmacht, da sonst noch andere Schraubenlinien zwischen den obengenannten möglich wären. Wir haben also den ersten Punkt der Projektion, der in der Strecke zwischen zwei Horizontalpunkten ($\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{2}$) liegt,

$$\frac{1}{2} + \frac{1}{3} = \frac{1}{1} - \frac{1}{6},$$

wo $\frac{1}{6}$ die Größe der Strecke darstellt. Wenn wir in derselben Weise zum zweiten Blatt übergehen, so haben wir $\frac{2}{3} + \frac{2}{6} = \frac{2}{2} - \frac{2}{12}$, oder mit größerer Annäherung: $\frac{2}{3} + \frac{2}{6} = \frac{2}{2} + \frac{1}{15}$. Die Strecke, in welcher die Projektion des Blattes liegen kann, ist schon zu $\frac{1}{15}$ der vollen Umdrehung reduziert. Die dritte Annäherung bekommen wir aus:

$$\frac{6}{9} + \frac{6}{15} = \frac{3}{3} + \frac{2}{15} \text{ in Form von}$$

$$\frac{6}{10} + \frac{6}{16} = \frac{3}{5} + \frac{3}{8} = \frac{3}{3} - \frac{1}{40}.$$

Allgemein haben wir also:

$$\frac{a}{n} + \frac{a}{a+n} = 1 \mp \frac{1}{n(a+n)}.$$

Beim Wachsen von n haben wir:

$$a^2 + an - n^2 = 0$$

oder

$$1 : \frac{a}{n} = \frac{a}{n} : \left(1 - \frac{a}{n}\right).$$

In der Form $1 : x = x : (1 - x)$ geschrieben, ist es die Formel vom goldenen Schnitt. In der Natur sind auch die Blatteilungen tatsächlich derart gebaut: $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{8}, \frac{5}{13}$ usw. sich allmählich dem goldenen Schnitt nähernd.

III. Symmetrie auf der Ebene.

Auf einer Ebene können Spiegel in Form von geraden Linien existieren. Solche Linien können ein Bündel bilden, in dessen Zentrum sich alle zum Bündel gehörenden Linien unter entsprechend gleichen Winkeln miteinander schneiden. Die Linien bilden abwechselnd zwei Gruppen, A und B , so daß ihre Zahl gerade, gleich $2n$, ist. Jedes Bündel gibt bei gesonderter Wirkung der Linien A und B $2n$ reelle rechte und linke Abbildungen; das ist eine ganze Symmetrie, $\frac{1}{2}S$. Wenn die Linien A und B kombiniert wirken, so bekommt man nur n reelle rechte Abbildungen, somit eine halbe Symmetrie, $\frac{1}{4}S$.

Diese Fälle sind die zwei ersten der auf der Ebene überhaupt möglichen Netze der Symmetrie, deren Gesamtzahl 26 beträgt. Wir werden diese zwei Netze als Rosetten bezeichnen (Abb. 4 und 2).

Die Bezeichnung eines Drehungszentrums geschieht durch einen kleinen Kreis mit beigefügter Zahl n , jene eines Reflexionszentrums durch einen schwarzen Punkt mit den in ihm sich schneidenden Linien (den Spiegeln).

Die nächst weitere Kombination von Linienspiegeln besteht aus einer parallelen Reihe von Linien, die abwechselnd zur A - und B -Gruppe gehören und in gleichen Abständen liegen. Dieses Netz ergibt bei unabhängiger Wirkung der Gruppen A und B eine ganze Symmetrie $\frac{1}{2}S$ (aus rechten und linken Abbildungen bestehend) und bei deren kombinierter Wirkung eine halbe Symmetrie $\frac{1}{4}S$ (aus rechten Abbildungen allein aufgebaut).

Diese zwei weiteren der 26 Netze sind die einfachen Bänder (Abb. 3 u. 4).

Wenn wir die erwähnte Reihe von parallelen Linienspiegeln mit einer zu ihnen senkrechten Linie schneiden, so erhalten wir als weitere Kombination von Linienspiegeln das kombinierte Bandnetz. Es ist weiterhin möglich, die Spiegellinien so anzuordnen, daß die beiden zueinander senkrechten Spiegelsysteme Rechtecke bilden. Schließlich können die Spiegellinien Dreiecke bilden, wobei um jede Spitze des Dreiecks $2n$, $2m$, $2p$ -Linien auftreten, die gleiche Winkelteilungen bilden. Wir haben also die Gleichung:

$$\frac{2\pi}{2n} + \frac{2\pi}{2m} + \frac{2\pi}{2p} = \pi, \text{ somit } \frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{1}{p} = 1.$$

Diese Gleichung hat nur folgende drei Lösungen mit ganzzahligem m, n, p :

n	m	p	Winkel in den Dreiecken		
3	3	3	60°	60°	60°
2	4	4	90	45	45
2	3	6	90	60	60

Es sind dies die drei möglichen Fälle von Dreiecksnetzen.

Es ist offensichtlich, daß aus Linien keine weiteren, allgemeinen Fälle der Symmetrie gebildet werden können. Doch können noch Symmetriefälle aus Zentren allein aufgebaut werden, und zwar wenn wir $n = 4$ setzen, so daß die Zentren jede Figur um 180° drehen.

Wenn zwei verschiedene Zentrengruppen A und B vorhanden sind, so bilden sie eine Reihe von Zentren, die auf einer Geraden liegen. Wenn ein drittes Zentrum C beigelegt wird, das nicht auf der Linie AB liegt, resultiert ein Parallelogrammnetz aus Zentren A, B, C und zudem ein viertes Zentrum D . Das ist der sechste näher zu untersuchende Fall von Symmetrie.

Um indessen alle diese Fälle genau untersuchen zu können, müssen wir vorher eine spezielle Methode der Untersuchung einführen.

IV. Umwandlungen.

Jede unabhängige oder kombinierte Reflexion werde eine Operation genannt und durch die Buchstaben A, B, C, D der Spiegellinien bezeichnet, die die Operation bilden.

Operation A, B, D usw. Die Umdrehungszentra werden wir durch die Buchstaben M, N, P, Q bezeichnen. Die entsprechenden Operationen sollen dieselben Buchstaben erhalten.

Als Gruppe der Operationen wollen wir alle die Operationen bezeichnen, denen ein bestimmtes Bild zugeordnet wird.

$A \parallel BC \parallel ABD$ ist eine Gruppe aus drei Operationen A, BC und ABD .

Die Operationen haben folgende Eigenschaften:

- Jede Operation verdoppelt die Zahl der Bilder.
- $ABC = ACB = BCA$. Die Buchstaben im Symbol einer Operation können Permutationen erleiden.
- $ABBC = AC$. Zwei gleiche Buchstaben im Symbol einer Operation vernichten sich gegenseitig.

Die Gruppen haben folgende Eigenschaften:

- Eine Gruppe, die ein Netz betrifft, muß alle Linien des Netzes umfassen.
- Die Zahl der Buchstaben in einer Operation geht von 4 bis zur Gesamtzahl von Buchstaben im Netz.
- Die Operationen in der Gruppe können permutiert werden:
 $A \parallel BC \parallel AD \parallel BD = BC \parallel DB \parallel A \parallel DA$.
- Die Wiederholung der Operation in der Gruppe ändert nicht das Resultat: $CA \parallel A \parallel BC \parallel AC \parallel BC \parallel A = A \parallel BC \parallel AC$.
- Man kann die Operationen in der Gruppe addieren, ohne das Resultat zu beeinflussen. $A \parallel B \parallel C \parallel AB \parallel ABC \parallel CA = A \parallel B \parallel C$.

Beim Umwandeln der Gruppen muß man auf tunlichste Vereinfachung und Reduktion der Dimension der Gruppen achten:

$$ABC \parallel AB \parallel D = C \parallel AB \parallel D.$$

Die höchste Dimension der Gruppen von Netzen ist 4, nämlich im Falle der rechteckigen Gruppen, in denen die Linien A , B , C und D vorkommen.

Diese Tatsachen sollen zur Analyse der hier interessierenden 6 Fälle angewandt werden, um dadurch alle möglichen Kombinationen der Netze zu erhalten. Dazu sind alle möglichen Fälle von Gruppen aus zwei, drei und vier Elementen zu untersuchen.

Die Gruppen zweiter Dimension können nur zweierlei Art sein:

1. $A \parallel B$ und 2. AB .

Das dritte Element C verdoppelt die Zahl der Gruppen, es ergeben sich daher folgende vier Gruppen dritter Dimension:

1. $A \parallel B \parallel C$; 2. $A \parallel BC$; 3. $AC \parallel BC$; 4. ABC .

Das vierte Element verdoppelt wiederum die Zahl der Gruppen, so daß folgende Gruppen vierter Dimension erhalten werden:

1. $A \parallel B \parallel C \parallel D$.	5. $AB \parallel CD$.
2. $A \parallel B \parallel CD$.	6. $AB \parallel ACD$.
3. $A \parallel BC \parallel CD$.	7. $A \parallel BCD$.
4. $AB \parallel AC \parallel AD$.	8. $ABCD$.

V. Gruppen dritter Dimension.

Von dritter Dimension sind vier Gruppen, und zwar:

Eine Gruppe des kombinierten Bandnetzes;

drei Gruppen der Dreiecksnetze.

Das Bandnetz besteht aus zwei Vertikalen A_1 und A_2 und einer Horizontalen B . Die vier Gruppen dritter Dimension bestehen aus zwei gleichartigen Linien A und einer andersartigen Linie B . Deswegen kann ihre geometrische Bedeutung verschieden sein, je nachdem, in welcher Art die Formeln aus den Buchstaben A und B zusammengestellt sind.

Die verschiedenen Gruppen sind folgende:

1. $A_1 \parallel A_2 \parallel B - \frac{1}{4}S$.

2a. $A_1 \parallel A_2B - \frac{1}{2}S$.

2b. $B \parallel A_1A_2 - \frac{1}{2}S$.

3. $A_1A_2 \parallel A_1B \parallel A_2B = BA_1 \parallel BA_2 - \frac{1}{2}S$.

4. $A_1A_2B - \frac{1}{4}S$.

Die geometrische Bedeutung der Operationen besteht im folgenden:

A - oder B -Reflexion.

A_1A_2 -Übertragung auf zwei Teilungen (Translation).

AB -Drehung von 180° um das Zentrum AB .

A_1A_2B -Übertragung und Drehung (Schraubung bzw. Gleitspiegelung).

Wir bekommen also noch fünf Bänder:

1, 2a, 2b, 3 und 4, wie sie in Abb. 5—9 dargestellt sind.

Im ganzen haben wir also sieben Bänder: zwei zweiter Dimension (Abb. 3 und 4); fünf dritter Dimension (Abb. 5—9).

Das gleichschenklige rechtwinklige Dreieck besteht aus einer Hypothenuse B und zwei gleichen Katheten A_1 und A_2 .

Es hat also, der Form nach, dieselben Gruppen, wie das Band, nur sind die Bedeutungen der Gruppen im geometrischen Sinne andere. Und zwar bedeutet A_1A_2 eine Umdrehung von 180° um die Spitze der rechtwinkligen Ecke; AB eine Umdrehung von 90° um die Spitze einer Ecke mit einem \angle von 45° ; A_1A_2B eine Umdrehung von 180° um die Ecken mit \angle von 45° , verbunden mit einer Übertragung auf zwei Teilungen in Richtung der Hypothenuse, mit einer anderen Übertragung auf zwei Teilungen in Richtung der Katheten, und einer Reflexion an der Hypothenuse.

Wir bekommen also fünf Formen von Dreiecksnetzen: 1, 2a, 2b, 3 und 4, wie sie in den Abb. 10—14 dargestellt sind.

Das gleichseitige Dreieck besteht aus drei gleichen Seiten $A_1A_2A_3$; die Gruppenformeln besitzen folgendes Aussehen:

$$1. A_1 \parallel A_2 \parallel A_3.$$

$$2. A_1 \parallel A_2A_3.$$

$$3. A_1A_2 \parallel A_2A_3 = A_1A_2 \parallel A_2A_3 \parallel A_3A_1.$$

$$4. A_1A_2A_3.$$

Es ist unmöglich in einem gleichseitigen Dreieck eine Gruppe der Art 2, oder der Art 4 zu bilden, weil die Gruppen 2 und 4 zweimal wiederholt, eine Umdrehung von 240° darstellen. Folglich bleiben nur zwei Gruppen als mögliche übrig: 1 und 3 (Abb. 15 und 16).

Es bleiben schließlich die Gruppen eines verschiedenseitigen Dreiecks zu besprechen, die wir folgendermaßen darstellen:

A — Hypothenuse,

B — lange Kathete,

C — kurze Kathete.

$$1. A \parallel B \parallel C.$$

$$2a. A \parallel BC.$$

$$2b. B \parallel AC.$$

$$2c. C \parallel AB.$$

$$3. AB \parallel BC \parallel CA = AB \parallel BC = BC \parallel CA = \parallel CA \parallel AB.$$

$$4. ABC.$$

Abb. 1.

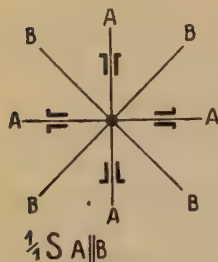


Abb. 2.



Abb. 3.

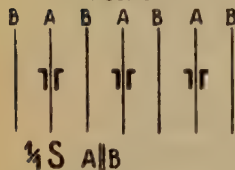


Abb. 4.

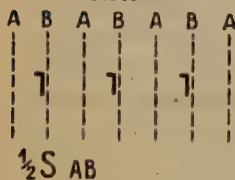


Abb. 5.

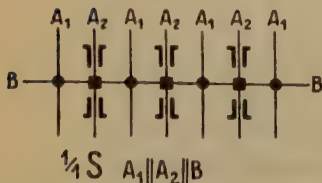


Abb. 6.



Abb. 7.

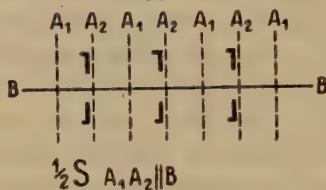


Abb. 8.

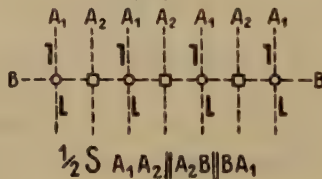


Abb. 9.

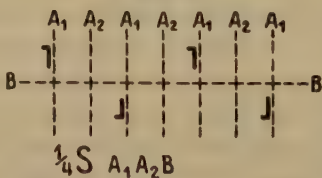


Abb. 10.

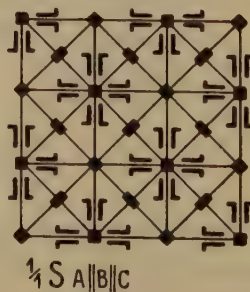


Abb. 11.

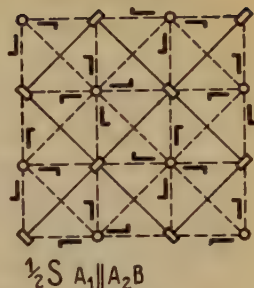


Abb. 12.

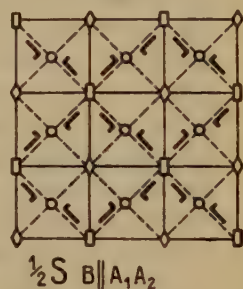


Abb. 13.

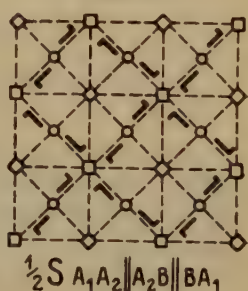


Abb. 14.

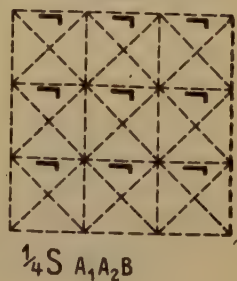
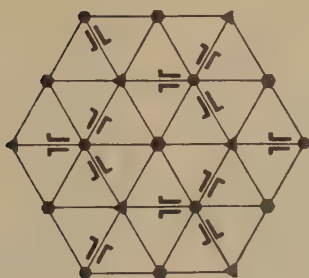
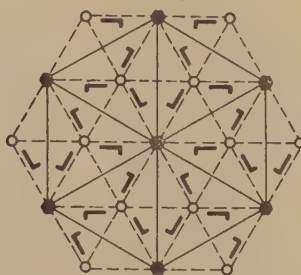


Abb. 15.



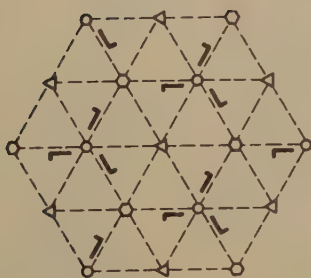
$$\frac{1}{2}S \ A_1 \parallel A_2 \parallel A_3$$

Abb. 18.



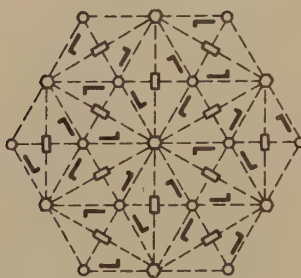
$$\frac{1}{2}S \ AC \parallel B$$

Abb. 16.



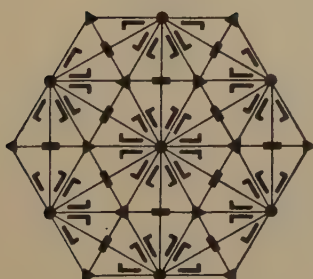
$$\frac{1}{2}S \ A_1 A_2 \parallel A_2 A_3 \parallel A_3 A_1$$

Abb. 19.



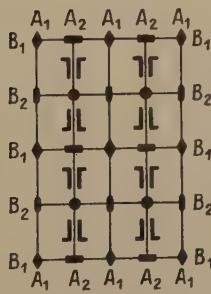
$$\frac{1}{2}S \ AB \parallel BC \parallel CA$$

Abb. 17.



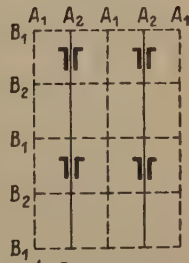
$$\frac{1}{2}S \ A \parallel B \parallel C$$

Abb. 20.



$$\frac{1}{2}S \ A_1 \parallel A_2 \parallel B_1 \parallel B_2$$

Abb. 21.



$$\frac{1}{2}S \ A_1 \parallel A_2 \parallel B_1 B_2$$

Abb. 22.

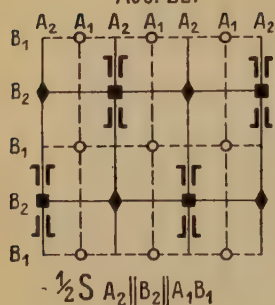


Abb. 23.

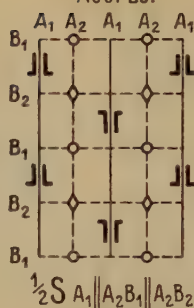


Abb. 24.

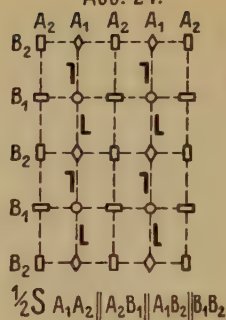


Abb. 25.

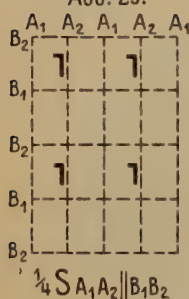


Abb. 26.

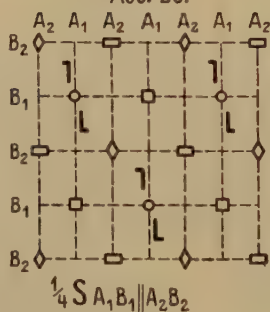


Abb. 27.

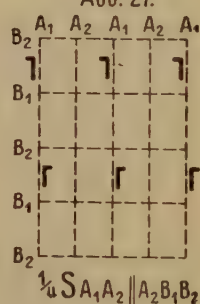


Abb. 28.

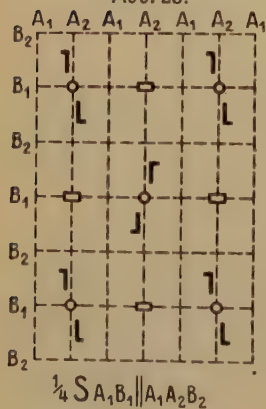


Abb. 29.

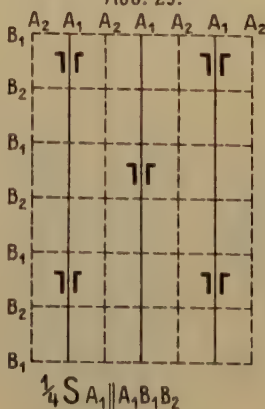
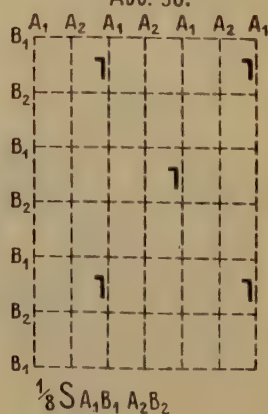
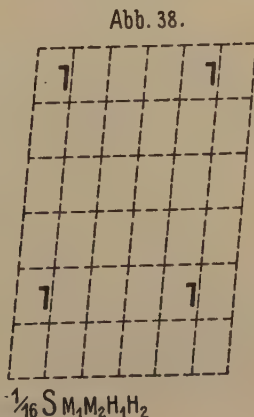
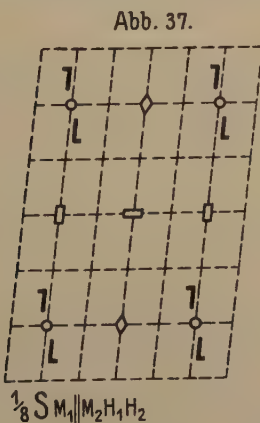
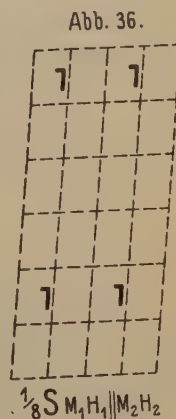
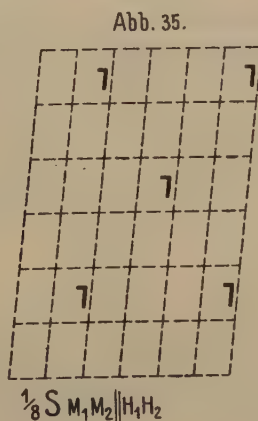
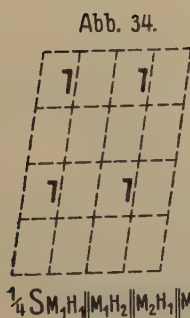
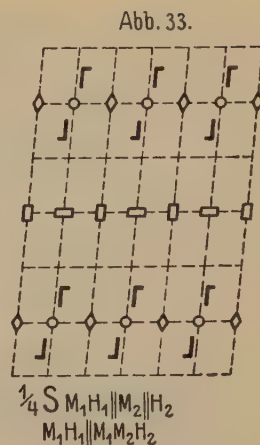
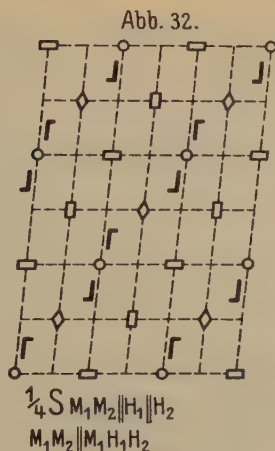
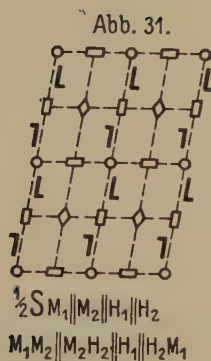


Abb. 30.





Es ist aber wegen des soeben erwähnten Umstandes unmöglich eine Gruppe 2 für das ungleichseitige Dreieck zu bilden, wenn die reflektierende Seite nicht einem Winkel von 60° entgegenliegt, genau so wie es überhaupt unmöglich ist, eine Gruppe 4 mit Reflexion an allen Seiten zu bilden. Folglich bleiben nur folgende Gruppen:

1. $A \parallel B \parallel C$.

2. $B \parallel AC$.

3. $AB \parallel BC \parallel CA$.

Diese Gruppen sind in den Abb. 17—19 dargestellt.

VI. Gruppen vierter Dimension.

Alle Gruppen vierter Dimension werden aus denen dritter Dimension durch Hinzufügen eines vierten Elementes, D , folgenderweise erhalten:

N.	$A \parallel B \parallel C$	$A \parallel BC$	$AB \parallel BC$	ABC
4	$A \parallel B \parallel C \parallel D$	—	—	—
2	$A \parallel B \parallel CD$	$A \parallel BC \parallel D$	—	—
3	$A \parallel BD \parallel CD$	—	$AB \parallel BC \parallel D$	—
4	$AD \parallel BD \parallel CD$	—	—	—
5	—	$AD \parallel BC$	—	—
6	—	$AD \parallel BCD$	$AB \parallel BCD$	—
7	—	$A \parallel BCD$	—	$ABC \parallel D$
8	—	—	—	$ABCD$

Es gibt also acht Gruppen vierter Dimension, das ist die doppelte Zahl von Gruppen dritter Dimension. Diese Gruppen sollen auf zwei Netze: das Rechtecknetz und das Parallelogrammnetz angewandt werden.

Das Rechtecknetz wird durch zwei Vertikale A_1 und A_2 und zwei Horizontale B_1 und B_2 gebildet.

Die Verschiedenheit von A und B ergibt folgende Arten von Gruppen:

1. $A_1 \parallel A_2 \parallel B_1 \parallel B_2$ — $\frac{1}{4}S$.

2 a. $A_1 \parallel A_2 \parallel B_1 B_2$ — $\frac{1}{2}S$.

2 b. $A_1 \parallel B_1 \parallel A_2 B_2$ — $\frac{1}{2}S$.

3. $A_1 \parallel A_2 B_1 \parallel B_1 B_2 \parallel B_2 A_2$ — $\frac{1}{2}S$.

4. $A_1 A_2 \parallel A_2 B_1 \parallel B_1 B_2 \parallel B_2 A_1$ — $\frac{1}{2}S$.

5 a. $A_1 A_2 \parallel B_1 B_2$ — $\frac{1}{4}S$.

5 b. $A_1 B_1 \parallel A_2 B_2$ — $\frac{1}{4}S$.

6 a. $A_1 A_2 \parallel A_2 B_1 B_2$ — $\frac{1}{4}S$.

6 b. $A_1 B_1 \parallel A_1 A_2 B_2$ — $\frac{1}{4}S$.

7. $A \parallel A_2 B_1 B_2$ — $\frac{1}{4}S$.

8. $A_1 A_2 B_1 B_2$ — $\frac{1}{8}$; insgesamt also elf Gruppen.

Die Bedeutung der in diesen Gruppen als Elemente enthaltenen Operationen ist die folgende:

$A_1 A_2$ -Übertragung nach der Richtung der Linie B auf zwei Teilungen (Translation in Richtung der Linie B);

$A_1 B_1$ -Drehung von 180° um den Schnittpunkt $A_1 B_1$;

$A_1 B_1 B_2$ -Übertragung auf zwei Teilungen der Linie A entlang zusammen mit Reflexion (Gleitung bzw. Schraubung \parallel Linie A);

$A_1 A_2 B_1 B_2$ -Übertragung auf zwei Teilungen der Diagonale entlang (Translation in Richtung der Diagonalen).

Diesen Gruppen entsprechen Abb. 20—30.

Das Parallelogrammnetz besteht aus zwei geometrisch verschiedenen Paaren von Punkten, die auf den Diagonalen eines Parallelogramms liegen. Wir wollen diese Paare von Punkten mit den Buchstaben M_1, M_2, N_1, N_2 bezeichnen.

Wir erhalten aus ihnen dieselben 11 Gruppen, wie im Falle des Rechtecks, indessen mit anderer Symmetriebezeichnung, nämlich: 1 — $\frac{1}{4}S$; 2 a — $\frac{1}{4}S$; 2 b — $\frac{1}{4}S$; 3 — $\frac{1}{2}S$; 4 — $\frac{1}{4}S$; 5 a — $\frac{1}{8}S$; 5 b — $\frac{1}{8}S$; 6 a — $\frac{1}{4}S$; 6 b — $\frac{1}{4}S$; 7 — $\frac{1}{8}S$; 8 — $\frac{1}{16}S$.

Alle diese Fälle von Gruppen sind in den Fig. 34—38 dargestellt. Die so erhaltene Zahl von Netzen wird demnach:

- 2 Rosetten,
 - 7 Bänder,
 - 11 rechteckige,
 - 11 Parallelogrammnetze (aber nur 8 Fig.),
 - 5 dreieckige gleichseitig rechtwinklige,
 - 3 dreieckige verschiedenseitig rechtwinklige,
 - 2 dreieckige gleichseitige
-
- 41 Netze.

Von diesen Netzen sind aber einzelne unter sich identisch.

Unter 11 Parallelogrammnetzen sind nur 2 verschieden; alle übrigen fallen mit diesen zwei zusammen. Im ganzen sind zwei solche Muster vorhanden:

Abb. 34, 32, 33, 37 bilden ein Muster,

Abb. 34, 35, 36, 38 bilden das andere Muster.

Von 11 rechteckigen Netzen fallen alle, deren Muster auf den weißen Feldern eines Schachbrettes Platz finden können, mit je einem von zwei Parallelogrammnetzen zusammen. Es sind 4 solche Netze, die damit ausscheiden, und zwar die Fälle 24, 25, 26 und 30. Die übrigen sieben rechteckigen Netze bilden alle verschiedene Muster:

2 rechteckige — Abb. 20 und 24;

5 rhombische — Abb. 22, 23, 27, 28 und 29.

Aus 5 Netzen des gleichschenkligen rechtwinkligen Dreiecks fällt ein Netz 14 mit einem der Parallelogrammnetze 38 zusammen, 12 dagegen fällt mit einem rhombischen 22 zusammen, so daß nur 3 Netze (10, 11 und 13) übrigbleiben. Im ganzen fallen mit andern 15 Netze zusammen, so daß deren 26 bleiben, nämlich:

2 Rosetten (Abb. 1 und 2)

7 Bänder: 2 einfache (Abb. 3 und 4)

5 doppelte (Abb. 5, 6, 7, 8, 9)

17 ebene Netzsysteme:

7 Rechtwinklige:

2 Rechteckige (Abb. 20 u. 24; \mathbb{C}_{2v}^I u. \mathbb{C}_s^I)

5 Rhombische (Abb. 22, 23, 27, 28, 29; \mathbb{C}_{2v}^{IV} , \mathbb{C}_{2v}^{III} , \mathbb{C}_s^{II} , \mathbb{C}_{2v}^{II} , \mathbb{C}_s^{III})

2 Parallelogrammartige (Abb. 37 u. 38; \mathbb{C}_2^I u. \mathbb{C}_1^I)

8 Dreieckige: 3 quadratische (Abb. 10, 11 u. 13; \mathbb{C}_{4v}^I , \mathbb{C}_{4v}^{II} , \mathbb{C}_4^I)

2 gleichseitige (Abb. 15 u. 16; \mathbb{C}_{3v}^I , \mathbb{C}_3^I)

3 verschiedenseitige (Abb. 17, 18 u. 19; \mathbb{C}_{6v}^I , \mathbb{C}_{3v}^{II} , \mathbb{C}_6^I).

Dadurch ist bewiesen, daß es in der Ebene nur 26 Symmetriefälle gibt analog den 230 Raumsystemen im Falle der Kristalle.

Eingegangen 14. April 1929.

VI. Zur Strukturtheorie der ebenen Symmetriegruppen.

Von

H. Heesch in Zürich.

In einer Reihe von soeben in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeiten (C. Hermann, 69, 259; E. Alexander und K. Herrmann, 69, 295; L. Weber, 70, 309; E. Alexander und K. Herrmann, 70, 328) wurden die Symmetriegruppen der doppelt zählenden Ebene abgehandelt. Unabhängig davon wurde die Anzahl 80 solcher Gruppen auch vom Verfasser gefunden, eine Ableitung, von der jetzt nur noch der neue Gesichtspunkt interessiert.

In den zitierten Arbeiten werden die Gruppen durch systematische Kombination der für die Ebene zulässigen Symmetrieelemente gewonnen. Hier wird auf diese Weise nur ein bestimmter Mindestsatz von Symmetrien, die primitiven Gruppen, erzeugt; und diese primitiven Symmetriegruppen liegen dann der weiteren Kombination zu höheren Symmetrien zugrunde:

Die vorkommenden Symmetrieelemente sind:

Translationen nach zwei verschiedenen Richtungen,
Di-, Tri-, Tetra- und Hexagyren,
Schraubungen um π ,
Spiegelungen und Gleitspiegelungen,
Drehspiegelungen um π , $\frac{\pi}{2}$, $\frac{\pi}{3}$.

Die Gitterebene ist die ausgezeichnete Ebene. Diesem Umstand tragen wir in der Benennung der Symmetrieelemente Rechnung: Gyren um die ausgezeichnete (d. i. gitternormale) Achse behalten ihren Namen bei. Digyren, deren Achsen in der Gitterebene liegen, heißen (Drehachsen oder) Klappachsen. Tritt eine Translation in der Achsenrichtung hinzu, so liegen Schraub(ungs)achsen, Schrauben vor. Die Spiegelebenen, die nicht die Gitterebene sind, also senkrecht auf ihr stehen, heißen Spiegelgeraden. Entsprechend Gleitspiegelgeraden. Diese Terminologie ist derjenigen A. Speisers, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung. 2. Aufl., 1927, § 29, nachgebildet.

Die Auffindung der — wie sich zeigt — 14 primitiven Symmetriegruppen geschieht leicht auf folgendem Wege: Man schreibe alle primitiven Symmetrieelemente in bestimmter Reihenfolge auf. (In dieser Aufzählung fehlt also z. B. die Hexagyre, die ein Ergebnis der Koexistenz von Digyren und Trigynen ist.) Dann stelle man der Reihe nach alle diejenigen Symmetrieelemente heraus, die bereits je eine Symmetriegruppe eindeutig definieren. Zurück bleiben diejenigen, die (wie z. B. eine Spiegelgerade) noch ein weiteres Symmetrieelement (wie z. B. eine zweite Spiegel- oder eine Gleitspiegelgerade) zur Bildung von Gruppen brauchen. Solche gibt man, der Reihenfolge entsprechend, zusammen. Die so entstehenden Gruppen sind gleichfalls primitiv, da dieses Wort nur der Ausdruck dafür ist, daß die Gruppe nicht aus niedriger symmetrischen konstituiert werden kann.

Wir wollen diese 14 Gruppen sogleich nach dem Gesichtspunkt, der nachher eine höchst übersichtliche Kombination gestattet, nämlich nach dem Prinzip des Gitterbedarfs, ordnen. Es gibt fünf ebene Gitter:

Γ_p : der Fundamentalbereich ist ein allgemeines Parallelogramm.

Γ_r : „ „ „ „ Rechteck.

$\Gamma_{r'}$: „ „ „ „ Rhombus.

Γ_q : „ „ „ „ Quadrat.

Γ_g : hexagonales Gitter.

Gitterbedarf soll der Name folgenden Sachverhalts sein: Liegt z. B. die Gruppe vor, die als einzige Symmetrieelemente zwei Scharen von parallelen Spiegelgeraden enthält, so kann weder Γ_p noch $\Gamma_{r'}$ noch Γ_g vorliegen. Vielmehr muß Γ_r das Gitter sein. Würde jetzt die Gittersymmetrie noch durch den Übergang zu Γ_q erhöht, so wäre das für die Gruppe bedeutungslos: Die Gruppe hat den Gitterbedarf Γ_r , sie ist eine Γ_r -Symmetrie. In dieser Weise ist jeder primitiven Gruppe eindeutig ein Gitter zugeordnet.

Somit ergibt sich folgende Aufzählung¹⁾. (Isomorphe Raumgruppe in Niggelscher Bezeichnung):

Tabelle 4.

Γ_p :	1. Translationsgruppe.	\mathcal{C}_1
	2. b , es gibt 4 Durchstoßpunkte von Digyrenachsen im Fundamentalparallelogramm.	$\mathcal{C}_2^1 \perp$
	3. i , es gibt 4 Inversionszentren im Fundamentalparallelogramm.	\mathcal{C}_i

¹⁾ In der rechten Spalte der Tabelle 4 sind die Raumgruppen angegeben, die den entsprechenden Ebenengruppen isomorph sind. Die Zeichen \parallel oder \perp bedeuten, daß Symmetrieelemente der Raumgruppen in der Gitterebene liegen oder senkrecht auf ihr stehen.

	4. v , die Gitterebene ist Spiegelebene.	$\mathbb{C}_s^1 \parallel$ od. $\mathbb{C}_s^3 \parallel$
	5. u , „ „ „ Gleitspiegelebene.	$\mathbb{C}_s^2 \parallel$ o. $\mathbb{C}_s^3 \parallel$ o. $\mathbb{C}_s^4 \parallel$
Γ_r :	6. \mathbb{S} , es gibt Spiegelgeraden.	$\mathbb{C}_s^1 \perp$ (od. $\mathbb{C}_s^3 \perp$)
	7. \mathbb{S}' , „ „ Gleitspiegelgeraden.	$\mathbb{C}_s^2 \perp$ (o. $\mathbb{C}_s^3 \perp$ o. $\mathbb{C}_s^4 \perp$)
	8. S , „ „ Klappachsen.	$\mathbb{C}_2^1 \parallel$ od. $\mathbb{C}_2^3 \parallel$
	9. S' , „ „ Schraubachsen.	$\mathbb{C}_2^2 \parallel$ od. $\mathbb{C}_2^4 \parallel$
$\Gamma_{r'}$:	10. \mathbb{R} , „ „ Spiegel- und Gleitspiegelgeraden.	$\mathbb{C}_s^3 \perp$
	11. R , „ „ Klapp- und Schraubachsen.	$\mathbb{C}_2^1 \parallel$
Γ_q :	12. $\mathbb{Q} + b$, es gibt Tetragynen.	\mathbb{C}_4^1
	13. $Q + b$, „ „ Drehspiegelungen um $\frac{\pi}{2}$.	\mathbb{C}_4^1
Γ_g :	14. \mathbb{T} , es gibt Trigynen.	\mathbb{C}_3^1 .

Die Gruppen waren ursprünglich nur durchnummeriert. Verfasser verdankt Herrn Prof. Ewald die Anregung, nach einer geeigneteren Symbolik zu suchen:

\mathbb{Q} und Q sind stets mit b vergesellschaftet. Da jede Gruppe die Translationsgruppe als Untergruppe hat, wurde sie als nicht konstituierend in der Aufzählung unterdrückt. Ein Symbol für sie ist daher auch nicht erforderlich. Die fünf primitiven Gruppen ohne Gitterbedarf (d. i. mit dem Gitterbedarf Γ_p) sind durch kleine Buchstaben von den übrigen unterschieden, für die je Gitter ein einziger Buchstabe genügend war. Gestrichene Zeichen deuten auf eine Gleitkomponente, die beim ungestrichenen fehlt. (Aus einem später ersichtlichen kombinatorischen Grunde mußte u statt v' geschrieben werden.) Deutsche Buchstaben sind verwendet, um die Symmetrien hervorzuheben, die nur eine Seite der Gitterebene beanspruchen und die im Jahre 1924 von Pólya und Niggli in dieser Zeitschrift (60, 278. 283) aufgestellt wurden. Hat man sich die 14 primitiven Gruppen mit ihren Symbolen eingepägt, so beherrscht man bereits alle 80 Gruppen. Denn jede Symmetrie ist durch Angabe des Gehaltes an primitiven Gruppen eindeutig unter rein mechanischer Anwendung folgender einfacher Kombinationsregeln gegeben (in der Tabelle 2 werden die nichtprimitiven Gruppen in üblicher Weise als Summe der betreffenden primitiven geschrieben. In Tabelle 4 sind Kombinationsverbote durch Knicklinien hervorgehoben):

1. Symmetrien mit Achsen in der Ebene werden nur achsenparallel kombiniert.
2. Kein ungestrichenes Zeichen kombiniert mit dem gestrichenen.

3. Kein Buchstabe kombiniert mit seinen alphabetischen Nachbarn.
4. Tritt eine Γ_r -Symmetrie mit einer zweiten (oder mit δ oder i) zusammen, so tritt Fallunterscheidung auf, je nachdem die Achsen der ursprünglichen Γ_r -Symmetrie mit denen der zweiten inzident (oder durch die Digyrendurchstoßpunkte oder durch die Inversionszentren) verlaufen oder nicht.

Treten mehr als zwei der in 4. genannten Symmetrien gleichzeitig auf, so bezieht man alles »Inzidieren oder Alternieren« (Index i oder a) mit Vorteil auf die zuerst angeschriebene Achsensymmetrie der Gruppe. So wurde auch bei Aufstellung der Tabelle vorgegangen. Das Auftreten zweier kleiner Buchstaben hat das eines dritten zur Folge. Die Hauptregel 3 umfaßt nicht das Verbot für $(\mathfrak{D}, \mathfrak{Q})$ und \mathfrak{T} . Doch wurden gerade für diese quadratischen und trigonalen Symmetrien ihre Anfangsbuchstaben als Symbole gewählt, damit man bei der Kombination um so leichter stets gegenwärtig habe, daß ein Gitter nicht zugleich quadratisch und hexagonal sein kann. Regel 3 enthält eine weitere Härte: es wird die Auffassung des quadratischen Gitters als rhombisches Gitter verboten. In der Tat kann man wegen der Erscheinung der Quadratbedingtheit (s. u.) auf diese Kombinationen verzichten, da bereits alle Gruppen durch Kombination von Γ_q - mit Γ_r -Symmetrien erhalten werden.

Bei der vorliegenden Methode wird die Bezeichnung der Gruppen abhängig von der Blickrichtung. Das ist die Folge der nur achsenparallelen Kombination: Die Gruppe z. B., die nach bekannter Bezeichnung zwei aufeinander senkrechte (Doppel)scharen von Spiegelgeraden enthält, würde hier $\delta + \mathfrak{S}_i$ lauten. Die zweite Schar von Spiegelgeraden wird bedingt durch die erste. Sie hat nicht den Charakter eines Symmetrieelementes, sie ist keine selbständige, sondern eine pseudoprimitive Symmetrie, eine orthogonalbedingte Symmetrie. Betrachtete man ursprünglich in einer bestimmten Blickrichtung, so kann man nach Fertigstellung der Gruppe die Blickrichtung um 90° drehen. Alsdann wird in dem gewählten Beispiel die orthogonalbedingte Symmetrie zur primitiven und die ursprünglich primitive zur uneigentlichen, orthogonalbedingten. Auch in der neuen Blickrichtung gesehen, hat unsere Gruppe die Benennung $\delta + \mathfrak{S}_i$. Gruppen von der Eigenschaft, daß sie gleiche Komposition haben, in welcher von zwei senkrechten Richtungen man sie auch betrachte, heißen orthogonalinvariant. In der Tabelle sind sie durch rückweisende Pfeile gekennzeichnet. Hat eine Gruppe zwei zueinander orthogonalbedingte verschiedene »Namen«, so sind diese in der Tabelle durch einen Pfeil miteinander verbunden.

Sieht man z. B. die Γ_r -Symmetrien in der Tabelle an, so bemerkt man, daß diese Abhängigkeit von der Blickrichtung keine neue Komplikation des

Problems bedeutet. Vielmehr werden dadurch in übersichtlicher Weise nicht nur neue Schönheiten des Kombinationsmechanismus aufgedeckt, sondern es ergeben sich gleichzeitig praktische Schlüsse: Man kann z. B. ohne weiteres ablesen, welche von den Γ_r - (oder von den $\Gamma_{r'}$ -) Symmetrien auch quadratische Gruppen bilden können. Es fallen alle diejenigen Symmetrien heraus, die bei Drehung um 90° ihre Namen ändern. So wird die relativ geringe Zahl 14 der nichtprimitiven quadratischen Symmetrien bei 28 rechtwinkligen völlig verständlich.

Bei den quadratischen Symmetrien selbst tritt eine neue Erscheinung auf: Jede quadratische Symmetrie kann in zwei um 45° gegen einander geneigten Richtungen betrachtet werden. Doch haben wir von vornherein auf die rhombische Betrachtung der quadratischen Gruppen zugunsten der Kürze der Darstellung verzichtet. In der Tabelle sind die rhombischen Bezeichnungen neben die rechtwinkligen gestellt.

Der wesentlichste Teil der Tabelle 2 ist I. Kennt man I und die Kombinationsregeln von voriger Seite, so wird man die restlichen 66 Gruppen ebenso schnell aufschreiben, wie beim Lesen der gedruckten Tabelle verstehen können.

Die Vollständigkeit wird durch den Weg der Aufzählung in Evidenz gesetzt. (Bei den hexagonalen Symmetrien VI. bedeutet der Index k , daß die vorkommenden Symmetriegeraden den kürzesten Translationsrichtungen, g , daß sie den Dreieckshöhen parallel verlaufen.)

Tabelle 2.

I. Primitive Gruppen (vgl. vor allem Tabelle 1).

Gitter	Die Ebene wird beansprucht				
	einseitig		doppelseitig		
Γ_p	Translationsgruppe, \mathfrak{b}		i	v	u
Γ_r	\mathfrak{S}	\mathfrak{S}'	S		S'
$\Gamma_{r'}$	\mathfrak{R}			R	
Γ_q	\mathfrak{Q}			Q	
Γ_g	\mathfrak{T}				

II. Die nichtprimitiven Symmetrien des allgemeinen ebenen Gitters.

$$15) \mathfrak{b} + i + v$$

$$16) \mathfrak{b} + i + u$$

III. Die nichtprimitiven Symmetrien des rechtwinkligen Gitters.

$$\Gamma_p \cdot \Gamma_r: \quad 17) \mathfrak{b} + \mathfrak{S}_i \leftarrow$$

$$18) \mathfrak{b} + \mathfrak{S}_a \rightarrow \mathfrak{b} + \mathfrak{S}'_i$$

$$\begin{aligned}
 19) \quad & \mathfrak{b} + \mathfrak{S}'_a \leftarrow \\
 20) \quad & \mathfrak{b} + S_i \leftarrow \\
 21) \quad & \mathfrak{b} + S_a \rightarrow \mathfrak{b} + S'_i \\
 22) \quad & \mathfrak{b} + S'_a \leftarrow
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 23) \quad & i + \mathfrak{S}_i \rightarrow i + S_i \\
 24) \quad & i + \mathfrak{S}'_a \rightarrow i + S'_i \\
 25) \quad & i + \mathfrak{S}'_i \rightarrow i + S_a \\
 26) \quad & i + \mathfrak{S}'_a \rightarrow i + S'_a
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 27) \quad & v + \mathfrak{S} + S \\
 28) \quad & v + \mathfrak{S}' + S' \\
 29) \quad & u + \mathfrak{S} + S \\
 30) \quad & u + \mathfrak{S}' + S' \\
 31) \quad & u + \mathfrak{S} + S'_i \\
 32) \quad & u + \mathfrak{S} + S'_a \\
 33) \quad & u + \mathfrak{S}' + S_i \\
 34) \quad & u + \mathfrak{S}' + S_a
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 35) \quad & \mathfrak{b} + i + v + \mathfrak{S}_i + S_i \leftarrow \\
 36) \quad & \mathfrak{b} + i + v + \mathfrak{S}_a + S_a \rightarrow \mathfrak{b} + i + v + \mathfrak{S}'_i + S'_i \\
 37) \quad & \mathfrak{b} + i + v + \mathfrak{S}'_a + S'_a \leftarrow \\
 38) \quad & \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{S}_i + S_a \rightarrow \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{S}_i + S'_i \\
 39) \quad & \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{S}_a + S_i \rightarrow \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{S}'_i + S_i \\
 40) \quad & \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{S}'_i + S'_a \rightarrow \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{S}_a + S'_a \\
 41) \quad & \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{S}'_a + S'_i \rightarrow \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{S}'_a + S_a \\
 42) \quad & \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{S}_i + S'_a \leftarrow \\
 43) \quad & \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{S}_a + S'_i \rightarrow \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{S}'_i + S_a \\
 44) \quad & \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{S}'_a + S_i \leftarrow
 \end{aligned}$$

IV. Die nichtprimitiven Symmetrien des rhombischen Gitters.

$$\begin{aligned}
 \Gamma_p \cdot \Gamma_r: \quad & 45) \quad \mathfrak{b} + \mathfrak{R} \leftarrow \\
 & 46) \quad \mathfrak{b} + R \leftarrow \\
 & 47) \quad i + \mathfrak{R} \rightarrow i + R \\
 & 48) \quad v + \mathfrak{R} + R \\
 & 49) \quad u + \mathfrak{R} + R \\
 & 50) \quad \mathfrak{b} + i + v + \mathfrak{R} + R \leftarrow \\
 & 51) \quad \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{R} + R \leftarrow
 \end{aligned}$$

V. Die nichtprimitiven Symmetrien des quadratischen Gitters.

$$\Gamma_p \cdot \Gamma_q: \quad \begin{array}{l} 52) \quad \mathfrak{b} + i + v + \mathfrak{D} + Q \\ 53) \quad \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{D} + Q \end{array}$$

$$\Gamma_r \cdot \Gamma_q: \quad (\rightarrow) \Gamma_r \cdot \Gamma_q$$

$$\begin{array}{l} 54) \quad \mathfrak{b} + \mathfrak{S}_i + \mathfrak{D} \\ 55) \quad \mathfrak{b} + \mathfrak{S}'_a + \mathfrak{D} \\ 56) \quad \mathfrak{b} + \mathfrak{S}_i + Q \\ 57) \quad \mathfrak{b} + \mathfrak{S}'_a + Q \\ 58) \quad \mathfrak{b} + S_i + \mathfrak{D} \\ 59) \quad \mathfrak{b} + S'_a + \mathfrak{D} \\ 60) \quad \mathfrak{b} + S_i + Q \\ 61) \quad \mathfrak{b} + S'_a + Q \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 54) \\ 55) \\ 56) \\ 57) \\ 58) \\ 59) \\ 60) \\ 61) \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \mathfrak{b} + \mathfrak{R} + \mathfrak{D} \\ \mathfrak{b} + R + Q \\ \mathfrak{b} + R + \mathfrak{D} \\ \mathfrak{b} + \mathfrak{R} + Q \end{array}$$

$$\Gamma_p \cdot \Gamma_r \cdot \Gamma_q: \quad (\rightarrow) \Gamma_p \cdot \Gamma_r \cdot \Gamma_q$$

$$\begin{array}{l} 62) \quad \mathfrak{b} + i + v + \mathfrak{S}_i + S_i + \mathfrak{D} + Q \\ 63) \quad \mathfrak{b} + i + v + \mathfrak{S}'_a + S'_a + \mathfrak{D} + Q \\ 64) \quad \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{S}_i + S'_a + \mathfrak{D} + Q \\ 65) \quad \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{S}'_a + S_i + \mathfrak{D} + Q \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 62) \\ 63) \\ 64) \\ 65) \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \mathfrak{b} + i + v + \mathfrak{R} + R + \mathfrak{D} + Q \\ \mathfrak{b} + i + u + \mathfrak{R} + R + \mathfrak{D} + Q \end{array}$$

VI. Die nichtprimitiven Symmetrien des hexagonalen Gitters.

$$\Gamma_p \cdot \Gamma_g: \quad \begin{array}{l} 66) \quad \mathfrak{b} + \mathfrak{T}, \text{ Hexagyre.} \\ 67) \quad i + \mathfrak{T}, \text{ Drehspiegelung um } 60^\circ. \\ 68) \quad v + \mathfrak{T} \\ 69) \quad \mathfrak{b} + i + v + \mathfrak{T} \end{array}$$

$$\Gamma_r \cdot \Gamma_g: \quad \begin{array}{l} 70) \quad \mathfrak{R} + \mathfrak{T}_k \\ 71) \quad \mathfrak{R} + \mathfrak{T}_g \\ 72) \quad R + \mathfrak{T}_k \\ 73) \quad R + \mathfrak{T}_g \end{array}$$

$$\Gamma_p \cdot \Gamma_r \cdot \Gamma_g: \quad \begin{array}{l} 74) \quad \mathfrak{b} + \mathfrak{R} + \mathfrak{T} \leftarrow \\ 75) \quad \mathfrak{b} + R + \mathfrak{T} \leftarrow \\ 76) \quad i + \mathfrak{R} + \mathfrak{T}_k \rightarrow i + R + \mathfrak{T}_g \\ 77) \quad i + \mathfrak{R} + \mathfrak{T}_g \rightarrow i + R + \mathfrak{T}_k \\ 78) \quad v + \mathfrak{R} + R + \mathfrak{T}_k \\ 79) \quad v + \mathfrak{R} + R + \mathfrak{T}_g \\ 80) \quad \mathfrak{b} + i + v + \mathfrak{R} + R + \mathfrak{T} \leftarrow. \end{array}$$

Es gibt also 80 Gruppen für ebene Ornamente, Tapeten und ornamentale Flachreliefs (Rankenwerk). Die Anzahl Gruppen für eigentliche Gewebe, für Netze und Geflechte ist geringer. Es fallen z. B. alle

17 Gruppen heraus, die die Gitterebene als Spiegelebene (v) enthalten, wie auch die 17 Gruppen, die von der Doppelseitigkeit der Ebene überhaupt keinen Gebrauch machen, die also nur deutsche Buchstaben enthalten.

Die Arbeit von L. Weber (70, 309) enthält zu allen Gruppen Figuren. Zur leichteren Identifizierung seien daher die Weberschen Gruppenbezeichnungen neben die hier verwendeten gestellt:

Weber	H.	Weber	H.	Weber	H.	Weber	H.	Weber	H.
1	1	19	17	26	33	32	49	70	65
8	2	20	18	29	34	47	50	76	66
2	3	21	19	37	35	48	51	50	67
3	4	33	20	40	36	61	52	73	68
4	5	34	21	44	37	62	53	78	69
5	6	35	22	41	38	59	54	52	70
6	7	14	23	38	39	60	55	54	71
9	8	15	24	45	40	65	56	54	72
10	9	17	25	43	41	66	57	53	73
7	10	18	26	46	42	67	58	77	74
11	11	23	27	42	43	68	59	79	75
58	12	24	28	39	44	63	60	55	76
57	13	27	29	22	45	64	61	56	77
49	14	28	30	36	46	69	62	74	78
12	15	25	31	16	47	71	63	75	79
13	16	30	32	31	48	72	64	80	80

Wegen des Vergleichs mit den Bezeichnungen von C. Hermann und von E. Alexander und K. Herrmann s. die Tabelle I der letzteren, 70, 332 f.

VII. The structure of staurolite.

By

St. Náráy-Szabó, Manchester University (Physical Laboratory).

(With 2 figures.)

The chemical formula of this silicate is not exactly known; therefore the analysis of its structure may be expected to present difficulties. On the other hand, it is easy to show that the structure is based on the cubic close packed oxygen arrangement. This is a great help in finding a structure which can explain also the chemical composition of the mineral, its parallel growth with the triclinic cyanite, and its twinnings.

1. The unit cell and the space group.

Staurolite is orthorhombic holohedral. Its cell and space group were determined by G. M. Cardoso. The axial lengths of the unit cell were found to be $a = 7,82 \text{ \AA}$, $b = 16,52 \text{ \AA}$, $c = 5,63 \text{ \AA}$ (all with a probable error of $0,01 \text{ \AA}$) with the aid of the ionisation spectrometer. The ratio of the axial lengths is $a:b:c = 0,4734:1:0,3408$ while the crystallographic values measured by Hörner give $a:b:c = 0,4734:1:0,6820$ so the crystallographers' ratio $b:c$ must be halved.

The space group was determined (by oscillation photographs) to be V_h^{17} in agreement with Cardoso¹⁾ whose values for the axial lengths differ but slightly from ours ($a = 7,81 \text{ \AA}$, $b = 16,59 \text{ \AA}$, $c = 5,64 \text{ \AA}$).

Now we need to know the chemical formula of the compound. Only two of the proposed formulae are sufficiently well established for discussion, those of Penfield and Pratt²⁾ (1886), giving $HFeAl_5Si_2O_{13}$, and of Hörner²⁾ (1915): $HFe_2Al_9Si_4O_{24}$. The latter suggests a water content which is certainly too small (about the half of Penfield's).

The volume of the unit cell is $V = 727,3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, and its weight ($d = 3,74$) $2720 \times 10^{-24} \text{ g}$. Penfield's formula has a molecular weight $M = 456,5$, which equals $456,5 \times 1,64 \times 10^{-24} \text{ g} = 748,5 \times 10^{-24} \text{ g}$. So we have $2720/748,5 = 3,63$ molecules in the unit cell instead of four, this difference being beyond the experimental error. With Hörner's formula we have $M = 855$, equal to $1402 \times 10^{-24} \text{ g}$ and 1,94 i.e. two

1) G. M. Cardoso, Ber. Sächs. Ges. **80**, 165. 1928.

2) Doelter, Handbuch d. Mineralchemie **2**, 3. Teil, 374. 1921.

molecules in the unit cell. This is in contradiction with the properties of the space group V_h^{17} the symmetry of which requires at least four equivalent points. Therefore both chemical formulae are unsatisfactory.

A key to the structure is given by the axial lengths. Taking the diameter of an oxygen atom in silicates to be 2,7 Å, it is possible to choose in a cubic close-packed array of oxygen atoms, orthogonal axes parallel to a cube edge, and to two cube face diagonals respectively, and of lengths 7,6 Å, 16,2 Å, and 5,4 Å; these lengths correspond closely with those of staurolite ($a = 7,82$ Å, $b = 16,5$ Å, $c = 5,64$ Å).

This cell of cubic close packed oxygen atoms contains 48 lattice points. The minimum number of oxygen atoms suggested by chemical formulae is also 48; it is very highly probable that there are forty-eight oxygen atoms in the unit cell of staurolite.

The volume associated with an oxygen atom is $727,3 : 48 = 15,1$ Å³, i.e. very nearly the same as in cyanite in which this volume is 15,05 Å³, and not far from the corresponding value for the cubic close packed oxygen arrangement (13,94 Å³). The mean refractive indices of the two minerals are 1,72 and 1,74 respectively.

The formula of Hürner gives also 48 oxygen atoms for the unit cell, but 48 Al atoms, this number being not possible in the space group V_h^{17} . Since staurolite grows parallel with cyanite (Al_2SiO_5) it contains very often a small amount of it which makes the Al and Si content slightly higher and the Fe and the water content correspondingly less. This circumstance was not considered by the analysts.

So it seems most probable that in Hürner's formula $HFe_2Al_9Si_4O_{24}$ we must put only 8 Al atoms and correspondingly 3 H atoms more. The formula becomes then $H_2FeAl_4Si_2O_{12}$ ($M = 445,2$) and the cell contains 3,99 i.e. four such molecules.

2. Intensity measurements.

For the qualitative analysis of the structure absolute intensity measurements were made of the integrated intensities of reflexion from the faces of a suitable crystal¹⁾ on which (010) and (110) were present as natural faces. The faces (100) and (004) were ground on the crystal and the natural faces were also lightly ground in order to diminish secondary extinction which is observed on natural faces. The results of these measurements are collected in Table 4 with the observed and calculated F values.

¹⁾ A reddish brown crystal from St. Gotthard, translucent in thin layer.

Table I. Reflections from principal planes.

$$(RhK_{\alpha} = 0,614 \text{ \AA}).$$

Indices	$\sin \theta$	$\varrho' \cdot 10^6$	$\varrho \cdot 10^6$	$A \Theta \cdot 10^{10}$	$F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$
200	0,078	small	small	60,0	small	15
400	0,156	111,2	134,5	28,5	217	221
600	0,234	small	small	18,5	small	6
800	0,312	42,2	45,2	13,0	186	205
10,00	0,390	0,5	0,6	9,8	25	36
12,00	0,468	small	small	7,5	small	19
14,00	0,546	0	0	6,0	0	— 11
020	0,037	9,8	10,0	123,8	28	18
040	0,074	27,0	23,2	61,6	68	— 89
060	0,111	83,7	96,3	40,6	154	156
080	0,148	17,4	17,9	30,6	76	44
0,10,0	0,185	13,1	13,4	24,1	74	65
0,12,0	0,222	139,5	178,3	19,2	305	319
0,14,0	0,259	8,3	8,4	16,5	71	— 32
0,16,0	0,296	1,1	1,1	14,0	28	— 38
0,18,0	0,333	9,6	9,7	12,1	90	88
0,20,0	0,370	1,0	1,0	10,5	31	39
0,22,0	0,408	1,4	1,4	9,3	39	25
0,24,0	0,445	8,7	8,8	8,0	105	93
002	0,109	76,0	86,2	40,6	146	— 138
004	0,218	177,7	245,8	19,5	355	355
006	0,327	3,6	3,6	12,3	54	— 75
008	0,436	11,0	11,3	8,2	117	127
00,10	0,545	1,4	1,4	6,0	48	— 39
00,12	0,654	1,2	1,2	5,0	49	58
110	0,044	10,1	10,3	105,6	31	— 49
220	0,087	30,5	32,0	51,5	79	— 90
330	0,131	72,1	81,0	34,0	154	156
440	0,174	19,6	20,2	25,5	89	— 106
550	0,218	1,0	1,0	19,7	22	11
660	0,262	1,0	1,0	16,0	25	— 19

Details of the methods employed will be found in the paper of W. L. Bragg and J. West¹⁾.

Adopting an ideally imperfect (mosaic) crystal, the F values can be calculated from the formula

$$F = (A \Theta)^{-\frac{1}{2}} \varrho^{\frac{1}{2}}$$

1) Z. Krist. **69**, 118. 1928.

where $A = \frac{Ne^4 \lambda^3}{4\mu m^2 c^4}$ and $\Theta = \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin 2\Theta}$, whilst ϱ is the integrated intensity, corrected for extinction. The absorption coefficient is calculated from Windgardh's values and found to be $\mu = 19$ (for $\lambda = 0,644 \text{ \AA}$) and $A = 4,62 \times 10^{-10}$. A correction for secondary extinction was made, the value of g in $\varrho = \frac{\varrho'}{1 - 2g\varrho'}$ being estimated from the reflexion (004) which is, as shown later, necessarily a normal one.

3. The arrangement of the atoms.

In the space group V_h^{17} there are two kinds of reflection planes, 1) parallel to (001) at the levels $c = \frac{1}{4}$ and $c = \frac{3}{4}$, 2) parallel to (010) at $b = 0$ and $b = \frac{1}{2}$. There are also glide planes parallel to (100) and to (010), diagonal axes parallel to b and to a , further two kinds of fourfold and one kind of eightfold symmetry centres.

For the first attack on the structure we must consider the close packed oxygen atoms. As the axis c is $5,62 \text{ \AA}$, the oxygen atoms lie either on reflexion planes $(001)_{\frac{1}{4}}$ and $(001)_{\frac{3}{4}}$ or halfway between them. Four different oxygen arrangements are possible, as shown in Fig. 4a—d. All possible positions for other atoms are between four or six O atoms (so far we make no distinction between O atoms and OH groups).

Before going further, we make a few assumptions, which are justified by the known structure of other silicates. We expect the silicon atoms to be in centres of tetrahedra of oxygen atoms which do not share any oxygen atom with another such tetrahedron. The aluminium atoms should lie in centres of oxygen octahedra or tetrahedra, sharing a corner or an edge with the (SiO_4) groups.

The first assumption leads to the only oxygen arrangement which allows independent (SiO_4) groups, in the following way.

In the space group V_h^{17} a single point in general position is converted into 16 points which have the following coordinates²⁾:

$$\begin{aligned} &\pm (\theta_1, \theta_2, \theta_3); \pm (\theta_1, -\theta_2, \theta_3); \pm (\theta_1, \theta_2, \pi - \theta_3); \pm (\theta_1, -\theta_2, \pi - \theta_3); \\ &\pm (\theta_1 + \pi, \theta_2 + \pi, \theta_3); \pm (\theta_1 + \pi, \theta_2 + \pi, \pi - \theta_3); \pm (\theta_1 + \pi, \pi - \theta_2, \theta_3); \\ &\pm (\theta_1 + \pi, \pi - \theta_2, \pi - \theta_3). \end{aligned}$$

The structure-amplitude of this group of 16 atoms for the reflexion in a general plane is given by

$$F_g = F_a \sum \cos(h\theta_1 + k\theta_2 + l\theta_3)$$

1) As the cell is (001) centred, Niggli's elements of symmetry must be transformed correspondingly. 2) According to a face-centred lattice. A corner of the unit cell is the origin.

where F_a is the corresponding structure-amplitude for the atom, which expression can be simplified to

$$F_g = 16 F_a \cos(h+k) \frac{\pi}{2} \cos \left[(h+k) \frac{\pi}{2} + k\theta_2 \right] \cos \left(h\theta_1 + l \frac{\pi}{2} \right) \cos \left(l\theta_3 - l \frac{\pi}{2} \right)$$

containing the reflection criteria of the space-group.

Since F_g vanishes if $(h+k)$ is not even, we can put

$$F_g = 16 F_a \cos \left(h\theta_1 + l \frac{\pi}{2} \right) \cos k\theta_2 \cos \left(l\theta_3 + l \frac{\pi}{2} \right).$$

The structure-amplitude for the whole cell is equal to

$$F_{(hkl)} = \sum F_g(hkl).$$

Special positions in the space group V_h^{17} can be eightfold, either on reflection planes or on digonal axes parallel to b or at a set of symmetry centres; fourfold positions are on the lines of intersection of the reflection planes and at two sets of symmetry centres.

The possible positions for the 8 silicon atoms are 1) at symmetry centres, 2) on digonal axes and 3) on reflection planes. Symmetry centres can not be centres of tetrahedra, nor can tetrahedra be placed on digonal axes as we can see from Fig. 1 a—d. Only case 3) remains. It would be impossible to distribute eight Si atoms on the relatively small (010) faces without sharing of O atoms of the (SiO_4) groups, therefore the Si atoms must lie on the reflection planes parallel to (001). It will be seen that only arrangement d) in Fig. 1 yields independent (SiO_4) groups.

Thereby all (ideal) coordinates of the O atoms are determined as follows

	θ_1	θ_2	θ_3
8 O_I	90°	0°	0°
16 O_{II}	90	60	0
8 O_{III}	0	30	90
8 O_{IV}	0	90	90
8 O_V	0	150	90

Now the first thing to do is to determine the θ_3 parameters. The 48 O atoms are equally distributed in four layers in the c -direction on the planes $(001)_0$, $(001)_{\frac{1}{4}}$, $(001)_{\frac{1}{2}}$ and $(001)_{\frac{3}{4}}$. They will only contribute to the reflections (004) , (008) , (0012) ... and to these fully. The contribution of the Si atoms ($\theta_3 = 90^\circ$) is -8 to the reflections (002) , (006) , (0010) ... and $+8$ to (004) , (008) , (0012) ...

The four Fe atoms can lie either at symmetry centres between 6 O atoms, when $\theta_3 = 0^\circ$, or on the lines of intersection of the reflection planes between 4 O atoms with $\theta_3 = 90^\circ$.

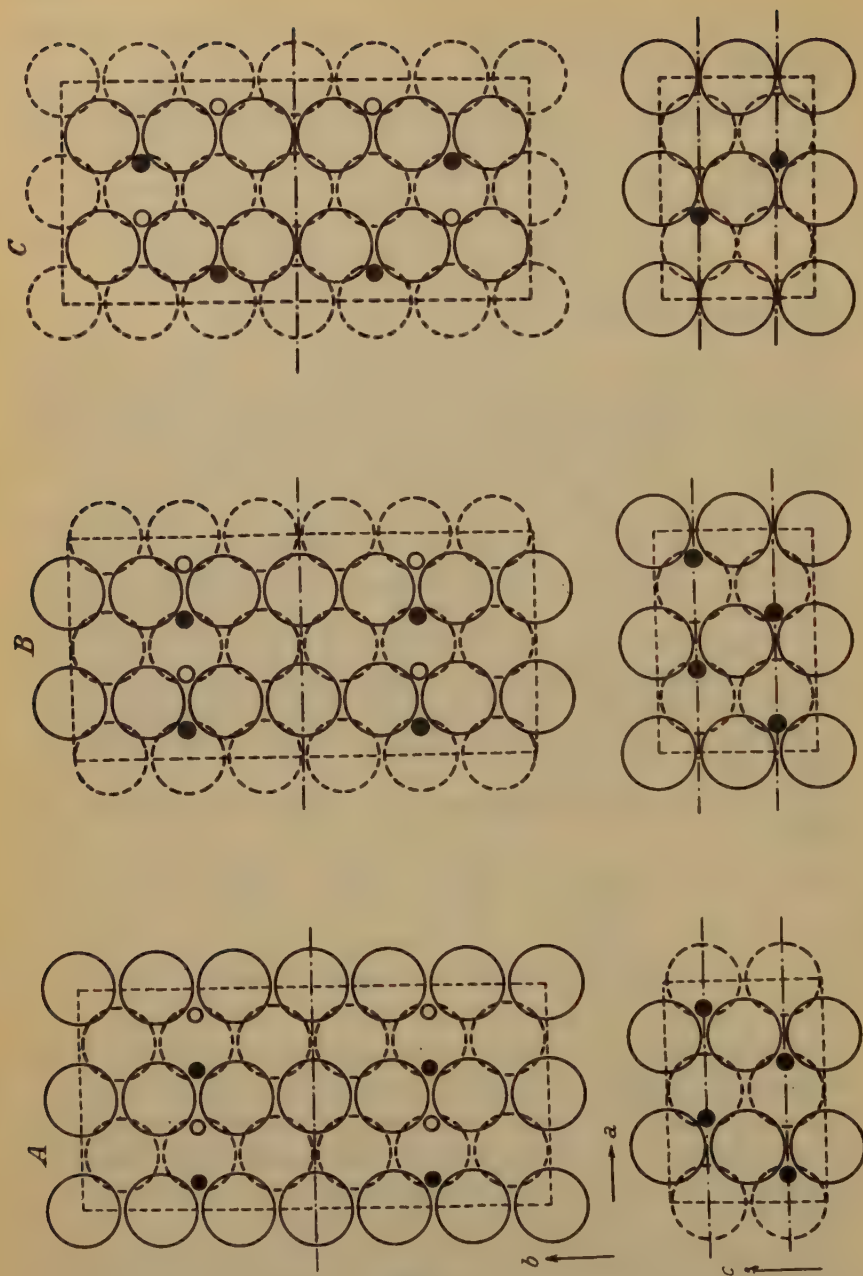


Fig. 4 A—C.

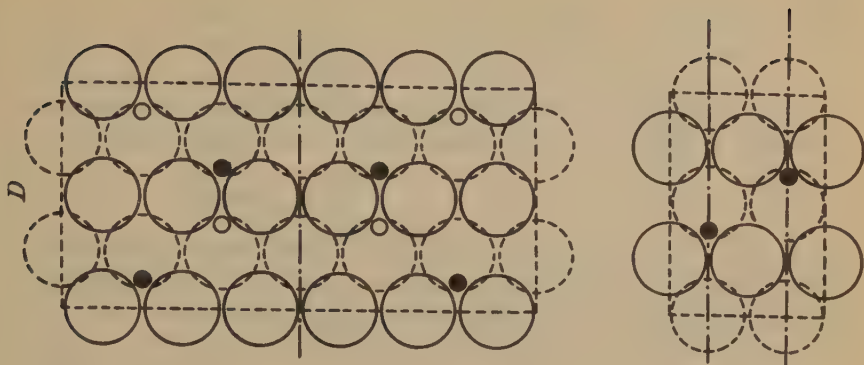


Fig. 4 D.

Fig. 4. The four possible arrangements of oxygen atoms in the unit cell of staurolite. The plane of paper is a reflection plane $(004)_{\frac{1}{2}}$ for the upper figures; the figures below show a section of the cell parallel (010) in the plane of the silicon atoms.

Unit cell dotted; lines of intersection of reflection planes shown.

Big full circles: oxygen atoms on the plane of paper and $c/2$ above.

Big dotted circles: oxygen atoms at level 0, $c/2$ and c .

Small full circles: silicon atoms on the plane of paper.

Small open circles: silicon atoms $c/2$ above the plane of paper.

The $16Al$ atoms of the cell can be 1) in a 16 fold position (there is room only when $\theta_3 = 0^\circ$) 2) in two kinds of 8 fold positions, 3) in an 8 fold and in two 4 fold positions. Since in the oxygen arrangement of our cell no centres of octahedra occur in general positions, this case can be rejected. The remaining possibilities are

1. $8Al_I + 8Al_{II}$	$\theta_3 = 0^\circ$	4. $8Al_I + 4Al_{II}$	$\theta_3 = 0^\circ$
2. $8Al_I + 8Al_{II}$	$\theta_3 = 90$	$4Al_{III}$	$\theta_3 = 90$
3. $8Al_I$	$\theta_3 = 0$	5. $4Al_I$	$\theta_3 = 0$
$8Al_{II}$	$\theta_3 = 90$	$8Al_{II} + 4Al_{III}$	$\theta_3 = 90$

As we see, the θ_3 coordinates of all sorts of atoms can only be either 0° or 90° . Therefore all atoms contribute fully to the reflection (004) (it is a normal reflection). When calculating the F'' value from the intensity observed, we found it considerably less than the sum of the atomic F_a values of the cell. This is an effect of the extinction which can be calculated from the difference. All observed intensities ϱ' were corrected for extinction with the value of g found in this way using the equation

$$\varrho = \frac{\varrho'}{1 - 2g\varrho'}$$

The calculated F values for the (004) spectra then become

$$\begin{array}{l} (002) \quad 447 \\ (004) \quad (357) \text{ etc. (Table 4).} \end{array}$$

We must now find out which positions yield correct F values for the (004) spectra. The contributions of the O and Si atoms are

	002	004
O	0	48
Si	-8	8
$F_O + F_{Si}$	-72	203

The contribution of Al atoms for the plane (002) is

Case 4.	46	$F_{Al} =$	450	Case 4.	8	$F_{Al} =$	75
2.	-46		-450	5.	-8		-75
3.	0		0				

that of the Fe atoms¹⁾ in case a) $\theta_3 = 0^\circ$: $+4$, $F = 66$ and in case b) $\theta_3 = 90^\circ$: -4 , $F = -66$.

The following possibilities result

	F		F
I. 4) and a)	246	VI. 4) and b)	84
II. 2) " "	-84	VII. 2) " "	-246
III. 3) " "	66	VIII. 3) " "	-66
IV. 4) " "	444	IX. 4) " "	9
V. 5) " "	-9	X. 5) " "	-444

From these I, II and VIII combined with $F_O + F_{Si}$, give reasonable F values for the (002) reflection, i. e. I 442, II: -456 and VIII: -438.

The examination of the (040) spectra shows that the oxygen atoms contribute only to (0420), (0240) ..., the Fe atoms have in any case $\theta_2 = 0^\circ$ so they contribute fully to all reflections. For the silicon atoms there are only the possibilities $\theta_2 = 60^\circ$ or $\theta_2 = 120^\circ$ as centres of tetrahedra; both give the following contributions:

	020	040	060
Si	-4	-4	8
Fe	4	4	4
O	0	0	0
$F_{Si} + Fe$	34	33	448
$F_{obs.}$	28	68	456

¹⁾ As about $\frac{1}{4}$ of the iron is substituted with magnesium, we used $(3Fe + Mg)$ instead of $4Fe$ in calculating F values.

The aluminium atoms lie in case I ($\theta_3 = 0^\circ$) in positions with $\theta_2 = 60^\circ$ or 120° , in case II ($\theta_3 = 90^\circ$) $8 Al_I: \theta_2 = 30^\circ$ (or 150°) and $8 Al_{II}: \theta_2 = 90^\circ$, these being the positions of octahedron centres in the planes $(004)_{\frac{1}{4}}$ respectively $(004)_{\frac{3}{4}}$ (see Fig. 1 d); the resulting contributions are

	(020)	(040)	(060)
Al_I	— 8	— 8	16
Al_{II}	— 4	4	— 16

These contributions disagree with the observed F values as the Si and Fe contributions to (060) are as much as the observed F value. Therefore they must be rejected and case VIII (with $F_{Al} = 0$) remains, i. e. $Fe \theta_3 = 90^\circ$, $\theta_2 = 0^\circ$; $Al_I \theta_3 = 0^\circ$, $Al_{II} \theta_3 = 90^\circ$ 1). Possible θ_2 parameters for Al_I are 60° or 120° , for Al_{II} 30° or 90° or 150° . The value 90° disagrees with the observed intensities of the $(0k0)$ spectra.

The parameters in the a direction follow from the cubic close packed oxygen arrangement. Twenty-four O atoms have $\theta_1 = 0^\circ$ and the remaining twenty-four $\theta_1 = 90^\circ$. The silicon atoms being centres of (SiO_4) tetrahedra, must have $\theta_1 = 45^\circ$ (or 135° or 225° or 315°); the Al atoms with $\theta_3 = 0^\circ$ lie on digonal axes, therefore their $\theta_1 = 0^\circ$, the Al atoms can be only at $\theta_1 = 90^\circ$ as centres of octahedra. The Fe atoms have room at $\theta_1 = 45^\circ$ (or 135° or 225° or 315°).

For deciding between these possibilities, we consider the $(h h 0)$ spectra. Trial shows that in order to get a medium weak (110) and a strong (330) reflection (as observed) the following combinations are available.

Si	θ_1	45°	$[135^\circ]$	$[225^\circ]$	315°	} with $Fe \theta_1 = 135^\circ$ or 225° and $Al_I \theta_2 = 120^\circ$
	θ_2	60°	$[120^\circ]$	$[120^\circ]$	60°	
or Si	θ_1	45°	$[135^\circ]$	$[225^\circ]$	315°	} with $Fe \theta_1 = 45^\circ$ or 315° and $Al_I \theta_2 = 60^\circ$.
	θ_2	120°	$[60^\circ]$	$[60^\circ]$	120°	

[We reject the combinations which lead to sharing of three O atoms between (SiO_4) tetrahedra and the (AlO_6) octahedra.]

For final decision we used a number of qualitative estimates of spectra of all types, taken from oscillation photographs as seen in Table 2. They gave $Al_I: \theta_2 = 120^\circ$, $Al_{II}: \theta_2 = 150^\circ$, $Si: \theta_1 = 45^\circ$ and $\theta_2 = 60^\circ$, $Fe \theta_1 = 135^\circ$.

1) Although a very exceptional case, the possibility of Al between 4 oxygen atoms was also examined. This position would involve $\theta_1 = 45^\circ$ (or 135° or 225° or 315°) for all Al atoms, i. e. a contribution of $-16 Al$ to (400) and that is in contradiction with the observed F value of the (400) reflection.

Table II. Comparison between observed and calculated intensities.

$$(MoK_{\alpha} = 0,710 \text{ \AA.})$$

Indices	$\sin \theta$	Int. _{obs.}	$F_{\text{calc.}}$
430	0,079	w.	35
201	0,110	v.w.	46
450	0,146	m.st.	— 63
221	0,148	st.	403
240	0,124	m.st.-w.	— 52
022	0,132	w.	43
310	0,137	w.	— 63
244	0,139	st.	403
344	0,154	st.	— 444
042	0,152	w.	50
202	0,155	st.	— 140
260	0,157	st.	— 444
062	0,179	v.st.	218
332	0,195	v.w.	— 45
133	0,204	v.w.	— 6
203	0,206	w.	46
444	0,210	v.w.	47
082	0,212	w.	— 52
223	0,213	m.st.	— 84
402	0,220	st.	94
453	0,224	st.	445
460	0,222	st.	— 448
422	0,224	v.w.	— 44
510	0,227	w.	34
282	0,230	st.	— 440
343	0,233	st.	442
492	0,234	v.st.	464
514	0,236	m.st.	88
530	0,235	st.	450
442	0,236	v.w.	— 23
333	0,244	v.w.	— 6
534	0,243	v.w.	— 28
473	0,244	m.st.	90
0,40,2	0,246	m.st.	— 77
462	0,255	v.st.	335
542	0,260	v.w.	— 49
044	0,265	v.w.	7
620	0,275	w.	66
454	0,276	w.	— 42
3,41,1	0,278	st.	— 406
244	0,280	v.w.	20
0,42,2	0,285	m.st.	— 84
344	0,286	m.st.	— 45
334	0,292	st.	408

Table II (continued).

Indices	$\sin \theta$	Int. _{obs.}	$F_{\text{calc.}}$
590	0,297	st.	455
543	0,299	m.st.	— 69
602	0,299	v.w.	— 27
404	0,309	st.	405
4,42,0	0,344	m.st.	87
435	0,323	v.w.	5
225	0,329	w.	59
3,44,3	0,330	st.	400
345	0,338	m.st.	— 78
0,42,4	0,358	v.st.	244

v.w. very weak. w. weak. m.st. medium strong.
st. strong. v.st. very strong.

The coordinates given so far being ideal ones, they must be somewhat modified to yield the best agreement between the calculated and observed F values. In other words the cubic close packed arrangement is distorted by the metal atoms to a small extent. The parameters finally chosen are

	θ_1°	θ_2°	θ_3°	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$	x	y	z
8 O_I	80°	0°	0°	0,222	0	0	1,74 Å	0 Å	0 Å
46 O_{II}	85	57	0	0,237	0,458	0	1,85	2,64	0
8 O_{III}	0	34	90	0	0,094	0,250	0	4,95	4,44
8 O_{IV}	0	90	90	0	0,250	0,250	0	4,43	4,44
8 O_V	0	146	90	0	0,406	0,250	0	6,74	4,44
4 Fe	140	0	90	0,389	0	0,250	3,04	0	4,44
8 Al_I	0	148	0	0	0,328	0	0	5,42	0
8 Al_{II}	90	144	90	0,250	0,408	0,250	4,95	6,74	4,44
8 Si	45	60	90	0,125	0,467	0,250	0,98	2,75	4,4

The θ_1 coordinates of Al_I , the θ_2 coordinates of O_I and Fe and all θ_3 coordinates are fixed by the symmetry of the space group; the probable error in other coordinates is $\pm 1^\circ$.

A diagram of the unit cell, projected on the plane (004) is given in Fig. 2. It follows from the equal distribution of chemical bonds between the positive and negative ions that the eight hydrogen atoms must lie on the planes (010). Their θ_1 and θ_3 coordinates can not be determined, but it is a suitable approximation to call the O_I atoms (on plane 040) OH groups.

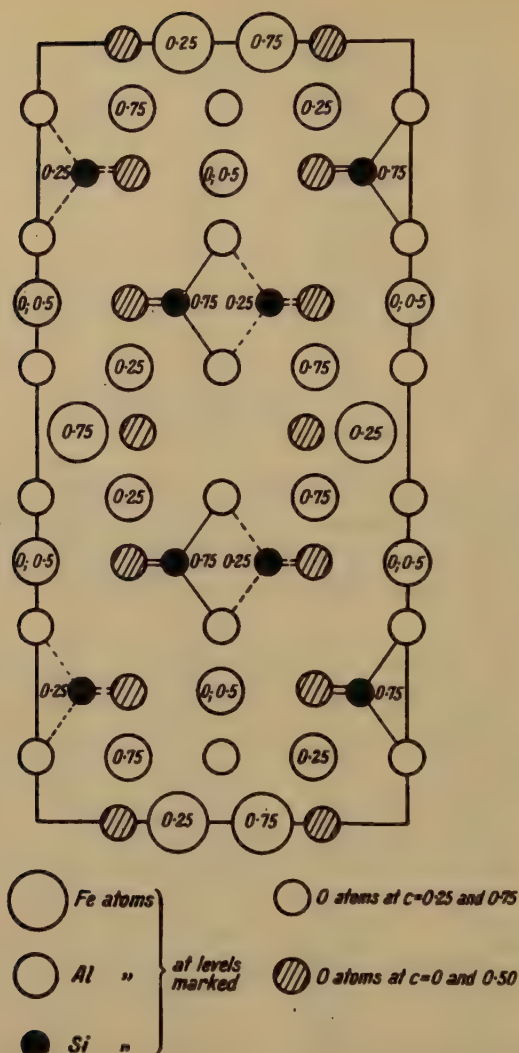


Fig. 2. Projection of the staurolite structure on plane (004).
The SiO_4 groups are shown by "coordination lines".

4. Conclusions.

This structure gives reasonable distances between the metal and silicon atoms and it satisfies Pauling's rule⁴⁾ for the distribution of

⁴⁾ Pauling, Sommerfeld-Festschrift. 1928.

chemical bonds. Pauling points out that the linkage between two atoms has a valence value which is the ratio of the valence and of the coordination number of an atom; e.g. Si is quadrivalent and surrounded by 4 atoms, so a Si bond is equivalent to 1 valence. Al has the valence 3 and is surrounded by 6 atoms, each bond being equivalent to $\frac{1}{2}$ valence etc. Now the sum of the valencies of these bonds of any atom must be equal to the valence of this atom. This rule is obvious for the whole molecule and it gives a good guiding principle in distribution of atoms in the unit cell.

A very striking fact is that the staurolite molecule $H_2FeAl_4Si_2O_{12} = Fe(OH)_2 \cdot 2Al_2SiO_5$ is built up from cyanite and ferrous hydroxide. This is shown by the structure in which the Fe atoms and (OH) groups are on the reflection planes (010). If we take these layers off, the remainder of the cell is cyanite; that explains the parallel growth of the two minerals of a very different symmetry. In fact the completion of the cyanite blocks with $Fe(OH)_2$ slabs raises the triclinic cyanite symmetry to an orthorhombic one. A detailed description of these relations is given in the following paper by Mr. W. H. Taylor, Mr. W. W. Jackson and the author.

As noticed above, the chemical composition of staurolite is rather variable. The composition given by our formula is the ideal case to which the natural crystals containing impurities such as cyanite or quartz only approximate. One difficulty is to explain the water content, which shows the greatest variation. Our formula gives 4,3% water content whilst the analysis gave no more than 2,2% and often less. This suggests that the true cell of staurolite is larger and some of the (OH) groups and H atoms are missing in natural crystals, but their effect on the intensities, comparatively small against the effect of the big cell, cannot be detected. A formula $FeO \cdot 2Al_2SiO_5$ would give zero water content; the composition of the actual crystal is between the two limits:

	Ideal formula $H_2FeAl_4Si_2O_{12}$	$FeAl_4Si_2O_{11}$	Staurolite ¹⁾ (analysis of Hörner l. c.)
H_2O	4,3%	0%	4,6%
FeO	47,4	48,2	47,2 + 4,7 Fe_2O_3
Al_2O_3	49,2	54,5	54,9
SiO_2	29,0	30,3	29,0

Concerning the twins observed, we see that the most frequent of them has the twinning plane (032) in the crystallographers notation,

1) Figures for FeO include the equivalents of MgO and SiO_2 that of TiO_2 .

this is (034) in our notation and it is the (100) plane of the cubic close packed oxygen lattice. Two other kinds of twins show the twinning planes (230) and (232) which are also relatively simple planes of the oxygen lattice and the staurolite cell.

Summary.

The crystal structure of staurolite has been fully determined. It is based on the cubic close packed oxygen arrangement; the orthorhombic unit cell has the edges $a = 7,82 \text{ \AA}$, $b = 16,52 \text{ \AA}$, $c = 5,63 \text{ \AA}$ and contains four molecules of $H_2FeAl_4Si_2O_{12}$. The arrangement of atoms shows that staurolite is a compound of $Fe(OH)_2$ and $2Al_2SiO_5$ (cyanite). Explanations of the variable chemical composition and of the twinning effects are given.

In conclusion the author wishes to express his warmest thanks to Prof. W. L. Bragg, F.R.S. for his hospitality, his generous advice and his interest in this work.

The author is in receipt of a travelling research fellowship of the Hungarian Board of Education.

Received May 2nd, 1929.

VIII. The structure of cyanite.

By

St. Náray-Szabó, W. H. Taylor and W. W. Jackson.

Manchester University.

(With 4 figures.)

Introduction.

The structure of cyanite, the triclinic form of Al_2SiO_5 , has already been investigated by a number of workers. Mark and Rosbaud¹⁾ determined the axial lengths of the unit cell of the crystal, and Bragg and West²⁾ suggested that the triclinic cell is based on a simple cubic close-packed arrangement of oxygen atoms, with the small aluminium and silicon ions packed in the interstices of this oxygen grouping. Recently Cardoso³⁾ has shown that a very close relationship exists between cyanite and staurolite, which often form parallel growths.

A complete structure for cyanite was suggested by two of the authors⁴⁾, the work being based on the analysis of a number of rotating crystal photographs. In a private communication Mr. L. Pauling pointed out that the structure proposed was open to certain serious objections, and a re-examination shewed the criticism to be well-founded. The present paper describes a structure which we believe to be correct, deduced from the structure of staurolite (as determined by one of us⁵⁾), which satisfies adequately all the data at our command, and which is not open to the objections raised against the structure previously suggested.

With a view to avoiding confusion, it is not proposed to make further reference to the earlier suggested structure, which we now find to be inaccurate, but it is of interest to point out that the incorrect structure previously suggested, and the structure to be described in this paper, are very closely related. The projections of the two structures parallel to the axis (001) are in fact identical.

1) H. Mark and P. Rosbaud, N. Jb. Min., Beil.-Bd. 54, A, 427. 1926.

2) W. L. Bragg and J. West, Pr. Roy. Soc. A, 114, 450. 1927.

3) G. M. Cardoso, Ber. Sächs. Ges. 80, 465. 1928.

4) W. H. Taylor and W. W. Jackson, Pr. Roy. Soc. A, 119, 432. 1928.

5) See preceding paper by St. Náray-Szabó.

In the redetermination of the cyanite structure, the atomic arrangement in staurolite has been taken as the starting point, and the data used for testing the proposed structure is obtained from rotating-crystal photographs of cyanite. It will be seen in a later section that the agreement between calculation and observation is very good, but we cannot claim absolute uniqueness for our structure since we have not been able to test completely all the large number of different structures which are possible by reason of the low symmetry of the crystal.

The arrangement of oxygen atoms in cyanite, and the space-group¹⁾.

Crystallographic data show that cyanite belongs to the pinacoidal class of the triclinic system and has the following axial ratios and angles: $a : b : c = 0,8894 : 4 : 0,7090$, $\alpha = 90^\circ 54\frac{1}{2}'$, $\beta = 104^\circ 2'$, $\gamma = 105^\circ 44\frac{1}{2}'$.

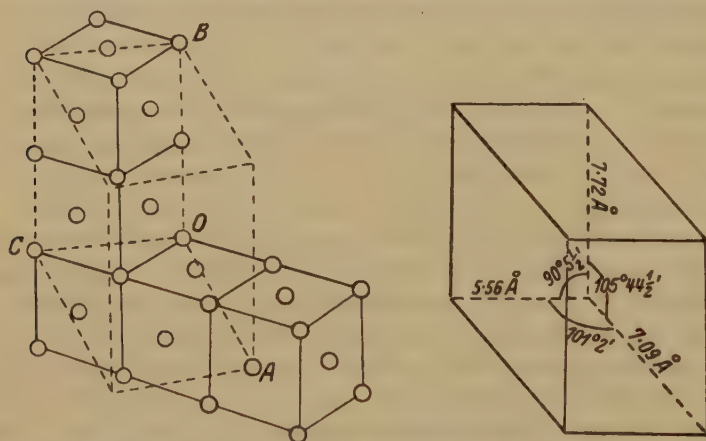


Fig. 4. Relationship between the triclinic cell derived from the cubic lattice (left), and the unit cell of cyanite (right).

Our measurements lead to the following axial lengths:

$$a = 7,09 \pm 0,02 \text{ \AA}, \quad b = 7,72 \pm 0,04 \text{ \AA}, \quad c = 5,56 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

giving the axial ratio $a : b : c = 0,948 : 4 : 0,720$.

The unit cell formed by this set of axes contains four molecules of Al_2SiO_5 .

The refractive index of cyanite (1,72) and the volume occupied per oxygen atom in the crystal ($15,05 \text{ \AA}^3$) indicate that its structure may be based on a close-packed arrangement of oxygen atoms, and it is

¹⁾ See also W. L. Bragg and J. West, loc. cit.

found that in a cubic close-packed arrangement a set of axes may be chosen, which show axial ratios and angles corresponding to those of cyanite. In the diagram (Fig. 4)

$OA : OB : OC = 0.935 : 1 : 0.707$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100^\circ 53'$, $\gamma = 105^\circ 38'$ values nearly identical with those quoted above for cyanite. If we further assume a diameter of 2.70 \AA for the oxygen ion, the lengths of the axes in the close-packed array are $OA = 7.14 \text{ \AA}$, $OB = 7.64 \text{ \AA}$, $OC = 5.40 \text{ \AA}$ and the unit cell outlined by these axes contains 20 points of the lattice, corresponding to 20 oxygen atoms in the unit cell.

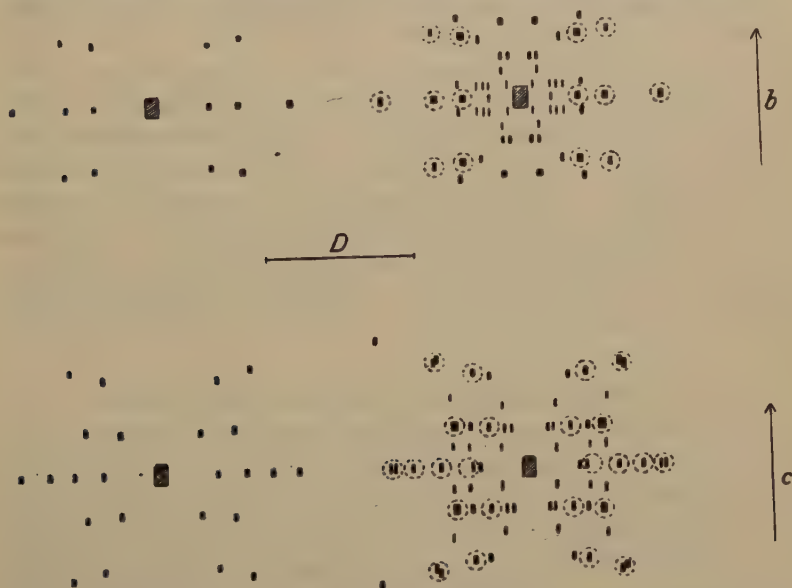


Fig. 2. Comparison of spots from rotation-photographs of cyanite (right) with those due to principal planes of the cubic lattice (left). Spots in the right-hand diagram corresponding to spots in the left-hand diagram are contained in circles. The length D represents the distance of the axis of rotation from the photographic plate.

If the oxygen atoms are assumed to form a close-packed array in the manner described above, and if it is further supposed that each silicon atom lies at the centre of a tetrahedron of oxygen atoms, and that each aluminium atom lies at the centre of an octahedral group of six oxygen atoms, then a direct experimental test can be carried out. For planes of the types (200), (220), (222), (400) (referred to the cubic lattice) should give powerful reflexions, although distortion of the structure will modify slightly the atomic contributions to the reflexions from different planes. Rotation photographs taken with the b -axis and c -axis

of cyanite as axes of rotation, which corresponds to rotating the cubic lattice round its edge and round its face-diagonal, respectively, show that the most intense spots correspond to the cubic planes specified above (cf. Fig. 2). This test does not prove unequivocally that the underlying assumptions are correct, but it provides evidence which is strongly in their favour.

Since cyanite belongs to the holohedral class of the triclinic system, the space-group is C_i^1 , and taking the origin of coordinates at the centre of the triclinic unit cell having the dimensions given above, the only independent symmetry elements are eight symmetry centres at the positions $(0\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ 0\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$, $(0\ 0\ \frac{1}{2})$, $(0\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$, $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$, $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$. This gives a unit cell with symmetry centres at every corner, at the centre of every face, at the midpoint of every edge, and at the centre of the cell, and the first step towards a direct determination of the structure would be to find the various ways of fitting this group of symmetry elements into the cubic close-packed arrangement of oxygen atoms which we assume to be the basis of the structure. In the present paper, however, such a direct determination is not attempted, but examination of the structure of the closely-related crystal staurolite suggests an arrangement of the atoms in the unit cell of cyanite.

The relationship between staurolite and cyanite.

The unit cell and space group of staurolite were determined by Cardoso (loc. cit.), who obtained results which were afterwards confirmed by one of us (vide preceding paper). He also investigated in some detail the relationship which must exist between these two crystals, pointing out that they are frequently found to form parallel growths in which the common face is parallel to the (100) plane of cyanite and the (010) plane of staurolite, and in which the c -axis of cyanite and the c -axis of staurolite are parallel. In Cardoso's paper are reproduced Laue photographs which show that cyanite is pseudo-orthorhombic in nature, and tables and diagrams are given which show clearly the dimensional similarities in the two crystals.

As in the case of cyanite, the basis of the staurolite structure is a cubic close-packed arrangement of oxygen atoms¹⁾ (it is in fact this feature which makes possible the analysis of this complex crystal) and the oxygen arrangement parallel to the plane (010) in staurolite is the same as that parallel to the (100) plane in cyanite if the cyanite axes are disposed as suggested in the preceding section. The similarity is

¹⁾ St. Naray-Szabo, loc. cit.

most obvious if the lengths of the axes lying in the common plane are compared; for staurolite the axes lying in the (010) plane are

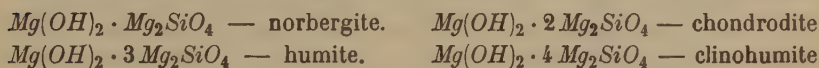
$$a = 7,82 \text{ \AA} \text{ and } c = 5,61 \text{ \AA},$$

while the axes lying in the (100) plane of cyanite are

$$b = 7,72 \text{ \AA} \text{ and } c = 5,56 \text{ \AA},$$

so that when the two c -axes are parallel, the oxygen arrangement in the common plane is identical for the two crystals forming the parallel growth. It is the (110) plane of the cubic lattice. This is also clearly obvious from a comparison of Fig. 4 and Fig. 3 which shew the oxygen arrangement in cyanite, and the structure of staurolite, respectively.

The existence of alternate layers of ferrous hydroxide $Fe(OH)_2$ and material with the composition Al_2SiO_5 , in the staurolite structure, is one of its most interesting features, and it is this feature which provides the clue to the detail of the cyanite structure. Before considering the case of staurolite, it is interesting to recall the structures of the members of the chondrodite series¹). These crystals have the formulae



and the structure in each case can be regarded as consisting of alternate slabs of $Mg(OH)_2$ and Mg_2SiO_4 , the slabs of Mg_2SiO_4 in these crystals having the same structure as in the simple crystal olivine which has the same composition. The thickness of the olivine slabs in the (001) direction alters steadily in passing to successive members of the series, and the axes lying in the (001) plane of olivine are practically identical with those lying in the (001) plane of any member of the chondrodite series.

Thus for olivine the values quoted are

$$a = 4,755 \text{ \AA}, b = 10,21 \text{ \AA}$$

while the values for the chondrodite minerals have the average value

$$a = 4,74 \text{ \AA}, b = 10,2 \text{ \AA}.$$

As might be expected, parallel growths of olivine with members of the chondrodite series are known, the common face being the (001) plane of each crystal. The formula of staurolite may be written $H_2FeAl_4Si_2O_{12}$ (allowance being made for a replacement of part of this ferrous iron by magnesium) which may be considered as $Fe(OH)_2 + 2(Al_2SiO_5)$, and

¹) W. H. Taylor and J. West, Pr. Roy. Soc. A, 117, 517. 1928. Also a recent paper in the Z. Krist.

the significance of the existence, in the staurolite structure, of alternate layers of $Fe(OH)_2$ and Al_2SiO_5 , is now clear; we may perhaps find that the Al_2SiO_5 layers have the same structure as in the simple crystal cyanite having the same composition, and if that is the case, our knowledge of the staurolite structure should lead to a direct determination of the cyanite structure.

The essential features of the staurolite structure are given in Fig. 3; full details will be found in the preceding paper by one of us. For the present purpose it is sufficient to notice that the iron atoms and OH groups are located on the reflection planes $(040)_0$ and $(040)_{\frac{1}{2}}$, and that the space between the reflection planes is filled by repetitions of a group of composition $Al_8Si_4O_{20}$. Considering one such slab of material, which has the same composition as cyanite, it is easy to find a way of fitting the cyanite unit cell, with its symmetry-elements, into this atomic arrangement. The cell is shown in Fig. 3 in dotted outline, and with the usual right-handed axes, the origin of coordinates is at a symmetry centre at the centre of the cyanite unit cell, the positive direction of the (cyanite) c axis vertically downward into the plane of the diagram, the positive directions of the (cyanite) a and b axes are as marked, and since the angles β and γ of the (cyanite) cell are obtuse, the positive direction of the (cyanite) a axis slopes upward out of the plane of the diagram.

The structure of cyanite.

Consider first the "ideal" staurolite structure, in which there is no distortion of the cubic close-packing of oxygen atoms. We have shown (above) that there are regions in this structure where the material has the same chemical composition as cyanite, and that in such a region it is possible to choose a unit cell having the dimensions and the symmetry elements of the cyanite unit cell. In Table I are given the coordinates of all the atoms in this cell, the convention with regard to the positive directions of the axes being as described in the preceding paragraph and indicated in Fig. 3.

These coordinates are used to calculate the F values for a number of planes of low indices with respect to the cyanite lattice, and it is found that they explain satisfactorily the relative intensities actually observed, for these reflections, in the rotation photographs obtained with single crystals of cyanite. There is thus a strong presumption that the atomic arrangement in the unit cell chosen in this way from the "ideal" staurolite structure, is identical with the "ideal" atomic arrangement in the unit cell of cyanite.

Distortion from this "ideal" arrangement modifies considerably the atomic contributions to reflections from planes of high indices, and if

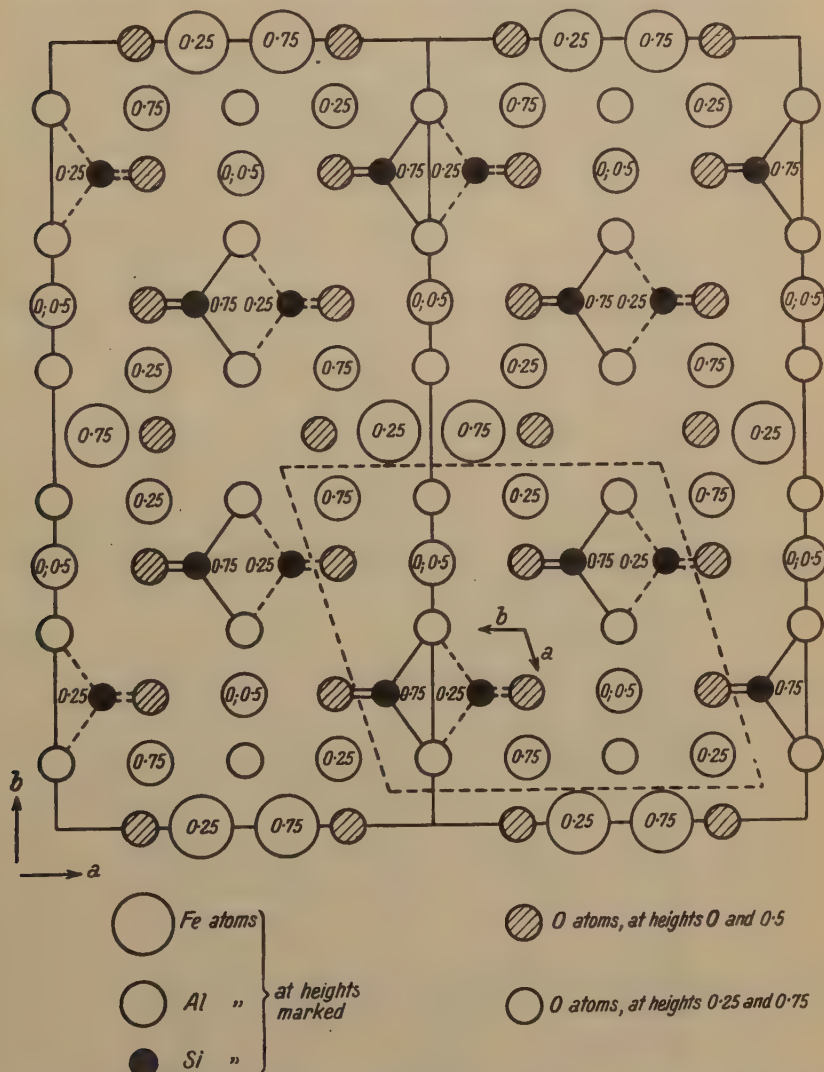


Fig. 3. Two unit cells staurolite, projected on plane (001), showing the derivation of the unit cell of cyanite which is in dotted outline.

the coordinates of Table I are used to calculate F values for such planes, the agreement with observation is far from perfect. Since no quantitative data is available, a direct attempt to find values for the

Table I. Ideal Coordinates of Atoms in Unit Cell of Cyanite.

Atom	Number in Cell	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
O_A	2	+ 0,40	+ 0,35	+ 0,35
O_B	2	+ 0,40	- 0,15	+ 0,35
O_C	2	+ 0,20	+ 0,05	- 0,45
O_D	2	+ 0,20	- 0,45	- 0,45
O_E	2	+ 0,40	+ 0,35	- 0,15
O_F	2	+ 0,40	- 0,15	- 0,15
O_G	2	+ 0,20	+ 0,05	+ 0,05
O_H	2	+ 0,20	- 0,45	+ 0,05
O_K	2	0	+ 0,25	+ 0,25
O_M	2	0	+ 0,25	- 0,25
Si_I	2	+ 0,20	+ 0,425	- 0,20
Si_{II}	2	+ 0,20	+ 0,175	+ 0,30
Al_I	2	+ 0,20	- 0,20	+ 0,05
Al_{II}	2	+ 0,20	- 0,20	- 0,45
Al_{III}	2	+ 0,40	+ 0,10	- 0,45
Al_{IV}	2	+ 0,40	- 0,40	+ 0,35

Table II. Final Coordinates of Atoms in Unit Cell of Cyanite.

Atom	Number in Cell	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
O_A	2	+ 0,38	+ 0,34	+ 0,35
O_B	2	+ 0,38	- 0,16	+ 0,35
O_C	2	+ 0,22	+ 0,07	- 0,45
O_D	2	+ 0,22	- 0,47	- 0,45
O_E	2	+ 0,38	+ 0,34	- 0,15
O_F	2	+ 0,38	- 0,16	- 0,15
O_G	2	+ 0,22	+ 0,07	+ 0,05
O_H	2	+ 0,22	- 0,47	+ 0,05
O_K	2	0	+ 0,25	+ 0,25
O_M	2	0	+ 0,25	- 0,25
Si_I	2	+ 0,20	+ 0,42	- 0,20
Si_{II}	2	+ 0,20	+ 0,18	+ 0,30
Al_I	2	+ 0,19	- 0,21	+ 0,05
Al_{II}	2	+ 0,19	- 0,21	- 0,45
Al_{III}	2	+ 0,39	+ 0,09	- 0,47
Al_{IV}	2	+ 0,39	- 0,44	+ 0,33

The angular coordinates used in calculating structure-factors are given by the expressions $\theta_1 = 2\pi \frac{x}{a}$ $\theta_2 = 2\pi \frac{y}{b}$ $\theta_3 = 2\pi \frac{z}{c}$.

48 parameters which determine the structure would be laborious and probably unsuccessful. We have therefore again looked to staurolite for guidance, and have found that the agreement between calculation and observation is much improved if the atoms in the cyanite cell are moved from their "ideal" positions, in the same direction and to about the same extent as the corresponding atoms in the staurolite structure. It is interesting to remark that in the chondrodite minerals an improved

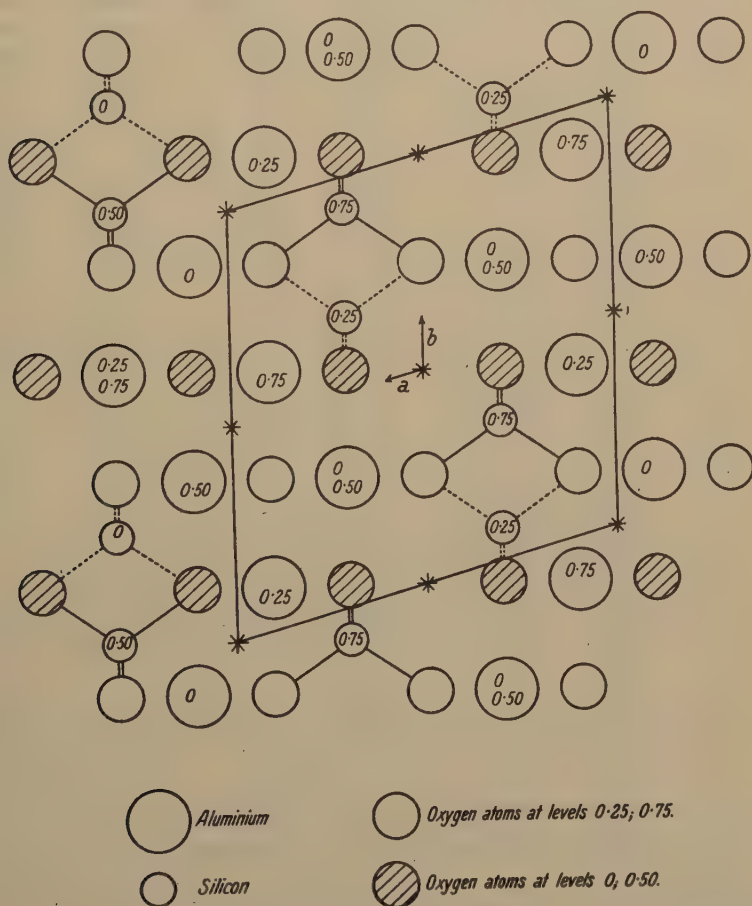


Fig. 4. The atomic arrangement in cyanite, viewed parallel to the c -axis. The numbers inside the circles give the heights, as fractions of the c -axis, of the atoms above the base plane. The origin of coordinates is at a symmetry centre at the centre of the unit cell, at level 0.50, and the positive direction of the c -axis is vertically downward into the plane of the diagram. The positive directions of the a - and b -axes are marked, and the a -axis slopes upward from right to left.

Table III.

Comparison of Observed and Calculated Intensities of Reflexion.

Indices	$\sin \theta$	Observed Intensity	Structure Factor			Approximate F -values
			Oxygen	Silicon	Aluminium	
400	0,054	nil	-0,4	+1,2	-1,6	-7
200	0,107	4	-3,2	-3,2	-2,8	-78
300	0,162	2	+5,4	-3,2	-1,6	-15
400	0,216	nil	+2,2	+1,2	-3,4	-7
500	0,270	7	+16,3	+4,0	+7,6	+118
600	0,323	nil	-0,8	+1,2	+0,4	+8
700	0,376	3	-8,5	-3,2	-2,8	-43
010	0,048	nil	-0,2	-0,9	+1,0	-2
020	0,096	2	-0,9	0	-1,8	-24
030	0,144	5	-2,4	-2,3	-3,0	-63
040	0,192	2	+1,0	-1,2	-0,6	-11
050	0,240	4	-5,5	+2,8	+3,8	+29
060	0,288	? trace	+2,1	0	-3,9	-18
070	0,337	? trace	-4,7	+2,3	-3,7	-18
080	0,380	3	0	-3,2	-2,7	-25
001	0,066	nil	0	0	0	0
002	0,131	? trace	0	-2,2	+1,2	-20
003	0,196	nil	0	0	0	0
004	0,262	nil	0	+1,2	-0,8	+3
005	0,327	? trace	0	0	0	0
006	0,392	nil	0	+1,2	+2,3	+18
611	0,356	2	0	-2,7	-0,2	-16
511	0,306	4	0	-1,7	+2,7	+5
411	0,352	3	0	+1,7	-4,0	-14
311	0,201	6	0	+2,7	+3,4	+47
211	0,155	nil	0	0	-1,2	-10
111	0,110	5	0	-2,7	-1,6	-44
011	0,088	3	0	-1,7	+3,6	+19
711	0,082	3	0	+1,7	-3,9	-22
211	0,111	4	0	+2,7	+2,4	+51
311	0,152	nil	0	0	+0,2	+2
411	0,202	6	0	-2,7	-2,7	-42
511	0,253	3	0	-1,7	+4,0	+14
611	0,302	nil	0	+1,7	-3,3	-9
711	0,357	2	0	+2,7	+1,3	+21
117	0,093	1	0	+2,7	-2,4	+5
217	0,132	6	0	+1,7	+3,9	+51
317	0,179	5	0	-1,7	-3,6	-44
417	0,228	1	0	-2,7	+1,6	-9
517	0,278	0	0	0	+1,2	+8

Table III (Continued).

Indices	$\sin \theta$	Observed Intensity	Structure Factor			Approximate F -values
			Oxygen	Silicon	Aluminium	
617	0,327	0	0	+2,7	-3,4	-2
717	0,382	3	0	+4,7	+4,0	+28
061	0,293	2	0	-2,4	-0,3	-18
051	0,246	nil	0	+2,7	-0,9	+13
041	0,205	nil	0	0	-0,4	-4
031	0,162	3	0	+2,7	+3,2	+51
021	0,118	4	0	-2,4	0	-24
011	0,082	3	0	-4,7	+3,5	+18
001	0,064	nil	0	0	0	0
071	0,079	nil	0	0	-0,2	-2
021	0,111	5	0	+3,8	-0,4	+37
031	0,151	4	0	-4,7	-3,7	-47
041	0,199	nil	0	0	0	0
051	0,242	5	0	-2,7	-3,0	-41
113	0,233	5	0	+4,7	+4,0	+42
112	0,165	4	-0,7	+2,3	+3,4	+46
111	0,110	5	0	-2,7	-4,6	-44
110	0,081	1	-1,2	-2,8	+4,0	+2
117	0,093	1	0	+2,7	-2,4	+5
112	0,140	4	-0,9	+2,3	+3,0	+44
113	0,198	nil	0	-1,7	+4,0	+17

About one-half of the planes examined are collected in the above Table.

The values of $\sin \theta$ correspond to wave length $0,71 \text{ \AA}$ for MoK_α .

The observed intensities are arranged on an arbitrary scale; 7 is very strong, 5 or 6 strong, 4 medium strong, 3 medium, 2 or 1 weak.

The approximate F values are calculated from the atomic F curves given by W. L. Bragg and J. West¹⁾.

agreement was obtained by introducing into the complex structures the distortions from the ideal arrangement found to be necessary in the simple crystal olivine.

We may say, then, that the cyanite structure deduced from the more highly symmetrical crystal staurolite satisfies adequately the experimental data available. It is impossible to claim that this structure is uniquely determined, since we have not examined all possible ways of fitting the atoms in the unit cell in conformity with space-group requirements; we have tried a large number of other arrangements and have not found one to give satisfactory agreement.

1) W. L. Bragg and J. West, Z. Krist. 69, 189. 1928.

The final coordinates of all the independent atoms in the unit cell are given in Table II, and in Table III is collected a selection of the experimental results for comparison with the calculated F values. Fig. 4 is a diagram of the structure viewed in a direction parallel to the c -axis. In examining the results collected in Table III, which are fairly representative of the type of agreement obtained, a number of obvious slight discrepancies between observation and calculation will be observed. This probably means in the case of planes with high indices, that the final coordinates chosen for the aluminium and silicon atoms are not accurate; while the planes with low indices could probably be brought into more exact agreement by altering slightly the positions of the oxygen atoms which have a big influence at small glancing angles.

Discussion.

The structure found in this way possesses a number of interesting features which connect the atomic arrangement with the general physical characteristics of the crystal.

In the first place one half of the aluminium atoms are arranged in columns parallel to the c -axis of the crystal. Each of these aluminium atoms is surrounded by an octahedron of oxygen atoms, and successive octahedra share one edge — i. e. two contiguous octahedra hold two oxygen atoms in common. The arrangement of octahedra in continuous columns parallel to the short axis of the crystal is of special interest because a similar arrangement is found in sillimanite¹⁾ and in andalusite²⁾. In cyanite the other half of the aluminium atoms are also surrounded by octahedra of oxygen atoms, and these, together with the tetrahedra of oxygen atoms which enclose the silicon atoms, link up the continuous columns of octahedra which appear to form the basis of the structure. It is of interest to note that the tetrahedral (SiO_4) groups are independent — i. e. no oxygen atom is shared by two silicon atoms — a feature common to all crystals investigated up to the present time, in which the oxygen: silicon ratio is not less than 4 oxygen atoms to 1 silicon atom.

Cyanite exhibits two distinct cleavages, parallel to the planes (100) and (040); the first of them is highly perfect. Another interesting physical property of cyanite is the variation in hardness on the (100) face, from 6 or 7 in a direction parallel to the b axis, to 4 or 5 in a direction parallel to the c axis. Very little is known concerning the significance of the existence of a cleavage, but it is conceivable that the highly

1) W. H. Taylor, Z. Krist. **68**, 503. 1928.

2) W. H. Taylor, "The Structure of Andalusite" to be published shortly.

perfect (400) cleavage in cyanite may be due to the existence, at intervals d_{100} in the structure, of planes parallel to (400) containing oxygen atoms only, the intermediate space being fairly densely packed with positive ions and oxygen atoms (cf. Fig. 4).

Similarly, it is possible to suggest an explanation of the less perfect (040) cleavage by considering the way in which the positive ions are arranged, and the hardness difference may then be explicable as due to the existence of this cleavage. Too little is known for detailed speculations of this kind to be fruitful.

There is a special feature of the cyanite structure which is of interest in its relationship with the staurolite structure; the slab of cyanite which occupies the space between the (040) reflection planes of the staurolite structure and which is extended in the (cyanite) b and c directions but limited to a single unit cell thickness in the direction normal to the (cyanite) (400) direction, possesses a glideplane of symmetry parallel to the (cyanite) plane (400) passing through the centre of the cyanite cell, and with a translation $\frac{b}{2}$ (referred to the cyanite axes). This limited slab of cyanite material must possess this glide plane, for it is one of the symmetry elements of the space group V_h^{17} on which the staurolite structure is based. If the cyanite structure, extended in all directions in space, possessed this glide plane, the symmetry would be monoclinic, but the glide plane disappears when the structure is extended in the (cyanite) (400) direction beyond the thickness of a single unit cell.

Also, it is perhaps worthy of note that if the slab of $Fe(OH)_2$, which is located on the reflection plane $(040)_{\frac{1}{2}}$ of the staurolite structure, is supposed removed, a translation of the block of cyanite structure which lies between the planes $(040)_{\frac{1}{2}}$ and $(040)_1$ of the staurolite structure through distances $+\frac{a}{4}$, $-\frac{c}{4}$, parallel to the a and c axes of staurolite, results in the production of a single block of cyanite structure extended indefinitely in the (cyanite) b and c directions and of thickness $2d_{100}$ in the direction normal to the cyanite (400) plane.

The discovery that the complex crystal staurolite, with the composition $H_2FeAl_4Si_2O_{12}$, really consists of alternate slabs of the simple materials $Fe(OH)_2$ and Al_2SiO_5 , affords a further example of the type of structure first discovered in the chondrodite series, and gives support to the suggestion that many complex silicates and other minerals may be built up from simpler constituents in this way.

Summary.

A structure is suggested for cyanite Al_2SiO_5 which is deduced from the structure determined for the closely related crystal staurolite.

Both structures are based upon a cubic close-packed arrangement of oxygen atoms, and staurolite is found to consist of alternate slabs, of appropriate thickness, of $Fe(OH)_2$ and Al_2SiO_5 . In this paper it is shown that the structure of the slab of Al_2SiO_5 in staurolite suggests a structure for cyanite, which satisfies a large mass of experimental data obtained from rotating crystal photographs.

The principal features of the structure are discussed.

We wish to thank Prof. W. L. Bragg, F.R.S., for the advice and help which he has given us during the course of this research.

Manchester University, March, 1929.

Received May 2nd, 1929.

IX. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Zur Theorie der flüssigen Kristalle.

Von **Wo. Ostwald** in Leipzig.

1. In einer gleichbetitelten interessanten Arbeit geben E. Alexander und K. Herrmann¹⁾ u. a. die folgende Aufzählung bisheriger Klassifikationen mesomorpher Zustände:

O. Lehmann, Fließende Kristalle — flüssige Kristalle;

Moll-Ornstein, Exfeste Phase — exflüssige Phase;

G. Friedel, Smektische Phase — nematische Phase.

In dieser Zusammenstellung scheint dem Verfasser zunächst die zweite zu Unrecht angeführt. Soweit er den Arbeiten von Ornstein, Riwlin usw. entnommen hat, bezeichnen »exfest« und »exflüssig« die Tatsache, daß sich manche Schmelzen trotz gleicher Temperatur verschieden verhalten, z. B. in bezug auf ihre Trübungsintensität, je nachdem, ob sie aus fester oder flüssiger (isotroper) Phase entstanden sind. Ferner sollte die Zusammenstellung vervollständigt werden durch folgende Klassifikation:

Wo. Ostwald (1927), Lamellare — fibrillare (und spirillare) mesomorphe Systeme²⁾.

Der Verfasser hat mit anderen Worten eine in bezug auf die Dimensionen der Raumelemente grundsätzlich gleichartige Kennzeichnung mesomorpher Systeme, wie sie jetzt von E. Alexander und K. Herrmann vorgeschlagen wurde, schon früher gegeben. Und zwar ist diese Klassifikation das Endergebnis einer recht eingehenden Diskussion des auch den Verfasser seit Jahrzehnten faszinierenden Problems der flüssigen Kristalle, freilich an einer Stelle publiziert, an der die Mehrzahl der Leser kaum die Entwicklung neuer Gedanken über dies Thema erwartet.

Es muß loc. cit. nachgelesen werden, in welcher Weise die bekanntlich sehr reichhaltige Phänomenologie der mesomorphen Systeme zu der Auffassung führt, daß auch hier laminare und fibrillare Systeme oder »scheiben- und stäbchenförmige« Bauelemente (l. c.) vorliegen. Als besonders drastisches Beispiel für die laminare Textur smektischer Systeme sei die Erscheinung des »Treppentropfens« hervorgehoben, wie sie sowohl beim Äthyl-Azoxybenzoat (Grandjean, Friedel), als auch beim mesomorphen kolloiden Eisenhydroxyd (H. Zocher), schließlich aber auch bei den farbigen Seifenlamellen (*Na-Oleat*) von J. Perrin³⁾ und P. V. Wells zu finden ist⁴⁾. Sie besteht kurz darin, daß diese Gebilde sich aus oft kreisförmig begrenzten Lamellen zusammensetzen, die wie ein Kartenspiel leicht lateral (treppenförmig) zueinander verschoben werden können, wobei die Dicke dieser Einzelschichten, z. B. bei

1) E. Alexander und K. Herrmann, Z. Krist. **69**, 285. 1928. 2) Wo. Ostwald, Die Welt der vernachl. Dimensionen (9. u. 10. Aufl., 1927), S. 146—149; daselbst frühere Arbeiten. 3) J. Perrin, Koll. Beihefte **26**, 489. 1928. 4) Abbildungen siehe Welt, S. 148.

Na-Oleatlamellen sprungweise variiert nach Messungen von J. Perrin, jedoch stets ein strenges Multiplum einer dünnsten oder Elementarschicht darstellt. Die fibrillare Struktur von nematischen Phasen andererseits wird vielleicht besonders nahegelegt durch die bekannten systematischen Untersuchungen Vorländers über die engen Beziehungen zwischen Molekülgestalt und mesomorphem Zustand, ferner durch die »Anisotropie der Viskosität (l. c. S. 464) der Fäden, die in der Längsrichtung erheblich »flüssiger« sind als in der Querrichtung usw. Zu dem Spezialfall der »spirillaren« also gedrehten fibrillaren Strukturen führt die Tatsache, daß die »cholesterischen« Systeme eine ausgesprochene optische Drehung besitzen, während sie sich sonst ähnlich den normalen nematischen Systemen verhalten.

Neu ist dagegen in der Arbeit von Alexander und Herrmann der sehr einleuchtende Gedanke, daß für den Feinbau der laminaren und fibrillaren mesomorphen Systeme die bisher vernachlässigten zwei- und eindimensionalen Raumgruppen der Schoenfliesschen Theorie heranzuziehen sind. Im Gegensatz zu den bisherigen ziemlich unbestimmten Vorstellungen über den Feinbau solcher Lamellen und Fibrillen ist dieser Gedanke zweifellos geeignet, z. B. das Auftreten zahlreicher, mesomorpher Zustände oder »Phasen« bei ein und demselben chemischen Individuum verständlich zu machen.

2. Derselbe systematische Gedanke, der den Verfasser zur Kennzeichnung mesomorpher Systeme als besonderer Fälle von laminaren und fibrillaren Systemen geführt hat, läßt sich noch weiter ausführen. Bei dreidimensionalen Kristallen kennen wir Spaltflächen. Es ist zu erwarten, daß in laminaren Systemen dementsprechend Spaltlinien, in fibrillaren Spaltpunkte auftreten. Auf die Rolle speziell von Spaltlinien, Lockerlinien usw. allgemeiner »Diskontinuitätslinien«¹⁾ im Feinbau solcher Systeme weisen folgende sehr merkwürdige Erscheinungen hin.

Von G. Friedel²⁾ ist gezeigt worden, daß gerade bei smektischen Phasen Unterteilungen der (natürlich mehrere Schichten dicken) Tröpfchen auftreten, welche die bekannte Trübung verursachen. Im Gegensatz aber zu einer gewöhnlichen Emulsion oder Suspension ist diese Unterteilung nicht flächenhaft. Vielmehr berühren sich die mikro- oder submikroskopischen Einzelgebiete nicht mit Grenzflächen sondern nur mit Grenzlinien, und zwar in Form sogenannter konischer Grenzkurven.

Auf die Bedeutung von Diskontinuitätslinien, freilich nicht bei mesomorphen sondern bei festen kristallischen Systemen (siehe weiter unten) weisen neuere Ergebnisse der Adsorption an Grenzflächen hin. Von G. M. Schwab und E. Pietsch³⁾ ist insbesondere die Anschauung entwickelt worden, daß die Adsorption, z. B. von Gasen an Katalysatorflächen, nicht immer räumlich oder flächenhaft, auch nicht immer punktwise stattfindet, sondern daß die Moleküle von bestimmten Diskontinuitätslinien vorzugsweise adsorbiert werden. Es wird dementsprechend der Begriff der »Adlineation« (im Gegensatz zur volum- oder flächengemäßen Adsorption) aufgestellt und eingehend zur Erklärung von Erscheinungen der heterogenen Katalyse herangezogen.

3. So sehr der Gedanken von Alexander und Herrmann anspricht, für laminare und fibrillare mesomorphe Systeme die theoretisch vorgesehenen,

¹⁾ Wo. Ostwald, l. c. 454.

²⁾ G. Friedel, Ann. Phys. (IX) 18, 273. 1922.

³⁾ G. M. Schwab und E. Pietsch, neueste Arbeit Z. Elektroch. 85, 435. 1929; daselbst ältere Arbeiten.

bisher unbenutzt gebliebenen zwei- und eindimensionalen Raumgitterklassen heranzuziehen, so wenig leuchtet dem Verfasser die Folgerung ein, daß die genannten Autoren diesen Gedanken anscheinend nur auf diese Systeme, beschränken. Warum sollen nur Systeme, deren physikalische Beschaffenheit normalerweise flüssig und halbflüssig ist, Vertreter dieser vernachlässigten Raumgittertypen sein? Die flüssige oder halbflüssige Beschaffenheit normaler mesomorpher Systeme ist der äußere Ausdruck einerseits einer abnorm großen Gleitfähigkeit der fibrillaren und laminaren Elemente des Aggregats, andererseits einer abnorm kleinen Intensität der Gitterkräfte der einzelnen Lamellen, Fasern usw. gegenüber von außen ansetzenden mechanischen Kräften normaler Intensität. Für die kristallographische Kennzeichnung dieser Elemente durch Heranziehung der Schoenfliesschen nichtdreidimensionalen Raumgruppen ist aber offenbar die Größe dieser Verschiebbarkeit der Elemente zueinander und die Größe ihrer Gitterkräfte ohne Belang. Man sollte, mit anderen Worten, auch feste laminare und fibrillare kristallographisch geordnete Systeme erwarten, zu deren Systematik die bisher unbenutzt gebliebenen Schoenfliesschen Klassen herangezogen werden sollten.

In Graphit, Glimmer usw., vermutlich auch in den interessanten Siloxenen von H. Kautsky¹⁾ haben wir bekanntlich sehr typisch laminare, streng vektoriell geordnete Systeme. Andererseits zeigen Zellulosefasern, gespannter Kautschuk usw. demonstrativ Faserstruktur. Es liegt nahe, in diesen Fällen erst recht die unbenutzten Schoenfliesschen Raumgitterklassen heranzuziehen, wie dies mehr oder weniger bewußt vermutlich schon geschehen ist. Desgleichen müssen offenbar enge Beziehungen zwischen den Weissenbergschen Strukturtypen und den vernachlässigten Schoenfliesschen Klassen bestehen.

4. Die laminare und fibrillare »Textur« scheint dem Verfasser also kein spezielles Kennzeichen gerade der mesomorphen Systeme zu sein. Denn eine Ausdehnung dieses Begriffes auf alle laminaren und fibrillaren Systeme würde auch Graphit und Zellulosefasern unter die mesomorphen Systeme bringen, was nicht zweckmäßig erscheint. Kennzeichnend für mesomorphe Systeme, also für flüssige Kristalle und kristallinische Flüssigkeiten in dem bisher üblichen Sinne, erscheint außer laminarer und fibrillarer Textur das schon erwähnte Verhältnis der Intensität der Gitterkräfte zur Intensität von Außenkräften, wobei unter letztere auch die Grenzflächenkräfte zu zählen sind, die bekanntlich in vielen Fällen genügen, um den Feinbau mesomorpher Phasen zu stören oder gar umzuordnen (Homöotropie, Heterotropie usw.).

Zusammenfassung.

4. Im Anschluß an die Arbeit von E. Alexander und K. Herrmann wird darauf hingewiesen, daß vom Verfasser schon früher die Kennzeichnung mesomorpher Systeme als laminare und fibrillare (Spezialfall: spirillare) Systeme vorgeschlagen wurde. Einige typische Kennzeichen dieser zwei Klassen mesomorpher Systeme werden kurz erörtert.

2. Den Spaltflächen und sonstigen Diskontinuitätsflächen dreidimensionaler Kristalle entsprechen Spaltlinien und Spaltpunkte bei laminaren und fibrillaren Kristallen. Es wird auf die Erscheinungen der »konischen Grenzlinien« in smektischen Systemen und auf das Theorem der »Adlineation« von

1) H. Kautsky, Z. anorg. Ch. **147**, 81. 4925 usw.

G. M. Schwab (Adsorption an Grenzlinien statt an Grenzflächen) verwiesen.

3. Es gibt nicht nur mesomorphe (flüssige, halbflüssige), sondern offenbar auch feste laminare und fibrillare Systeme (Graphit, Zellulosefasern), für deren kristallographische Aufklärung erst recht die vernachlässigten Schoenflieschen Raumgruppen heranzuziehen sind.

4. Für mesomorphe Systeme erscheint demnach nicht allein die laminare und fibrillare Textur kennzeichnend, sondern weiterhin die Tatsache, daß bei ihnen außerdem die Intensität der Gitterkräfte klein ist gegenüber der Intensität normaler mechanischer Außenkräfte einschließlich der Grenzflächenkräfte.

Eingegangen den 14. März 1929.

Zur Theorie der flüssigen Kristalle.

Von E. Alexander und K. Herrmann in Berlin-Charlottenburg.

Zu dem vorstehenden interessanten Aufsatz, in dem Wo. Ostwald zu unserer Arbeit gleichen Titels Stellung nimmt und der uns freundlicher Weise durch die Redaktion vor Drucklegung zur Einsicht zugeht, möchten wir folgendes bemerken:

Zu 1. Wir haben in unserer Arbeit nicht eine »Aufzählung bisheriger Klassifikation mesomorpher Zustände« sondern nur eine »Anzahl« derartiger Bezeichnungen gegeben. Die Aufzählung der Ostwaldschen konnte an dieser Stelle unterbleiben, da sie — nach Wo. Ostwald — sich mit der Friedelschen dem Inhalte nach deckt, zumal eine Betonung des Standpunktes des »Dispersoidchemikers« uns fern liegen mußte.

Zu 3. Hier möchten wir bemerken, daß uns die Existenz von festen mesomorphen Systemen — entsprechend etwa festen amorphen Systemen (Glas, Harz) — durchaus nicht ausschließbar erscheint. Im Sinne der Bezeichnungsweise — fest = kristallin — allerdings widerspräche eine solche Formulierung direkt unserer Hypothese.

Zu 4. Die lamellare und fibrillare Textur ist als spezielles Kennzeichen des mesomorphen Zustandes von uns nicht angesprochen worden, sondern als allein ausreichendes und notwendiges Kennzeichen möchten wir die Struktur in zwei- bzw. eindimensionalen R.G. ansehen.

Die Schoenflieschen nicht-dreidimensionalen R.G., die wir hypothetisch für die Struktur der mesomorphen Phasen postuliert haben, sind ihrer geometrischen Natur nach identisch mit Weissenbergs Netzebenen Gruppen und Kettengruppen (vgl. hierzu E. Alexander und Karl Herrmann, Z. Krist. 70, 302 ff. und C. Hermann, Z. Krist. 69, 259 ff.).

Eingegangen den 14. April 1929.

Röntgenographische Studien über das System Eisen—Arsen.

Von Gunnar Hägg in Stockholm.

Seitdem die vorläufige Mitteilung über röntgenographische Studien der binären Systeme von Eisen mit Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut in der Z. Krist. geschrieben war, sind die Phasen des damals unvollständig

studierten Systemes Eisen—Arsen auch mit Hilfe von Laue- und Drehaufnahmen untersucht worden¹⁾.

Legierungen mit As-Gehalten bis zu 56,9% sind untersucht worden.

Aus den Verschiebungen der α -Fe-Linien mit steigender Arsenkonzentration kann man auf eine Löslichkeit von ungefähr 5% As in α -Fe bei Zimmertemperatur schließen.

Die arsenärmste intermediäre Phase des Systemes hat die Formel Fe_2As und kristallisiert in einem einfach tetragonalen Gitter mit den Dimensionen $a = 3,627 \text{ \AA}$ und $c = 5,973 \text{ \AA}$ ($c/a = 1,647$). Die Elementarzelle enthält $2 Fe_2As$. Die Festlegung der Atomlagen ist trotz eingehender Diskussion nicht vollständig gelungen. Die Atome sind jedoch mit größter Wahrscheinlichkeit derart gruppiert, daß ein Fe-Atom sich auf jeder der Achsen $[001]_{00}$ und $[001]_{\frac{1}{2}}$ und ein Fe-Atom und ein As-Atom auf jeder der Achsen $[001]_{\frac{1}{2}0}$ und $[001]_{0\frac{1}{2}}$ befindet. Mögliche Raumgruppen sind C_{4v}^1 , V_d^3 , V_d^5 , D_4^2 und D_{4h}^7 . Alle Atome derselben Art sind mit Sicherheit nicht strukturell gleichwertig.

Die nächsthöhere röntgenographisch nachweisbare Phase hat die Zusammensetzung $FeAs$. Photogramme von Legierungen mit Arsengehalten zwischen Fe_2As und $FeAs$ zeigten nur die Linien dieser beiden Phasen. Die auf thermischen und mikroskopischen Untersuchungen begründete Annahme Friedrichs (Metallurgie 4, 129. 1907), daß eine Phase mit der Zusammensetzung Fe_3As_2 unterhalb 795°C existiere, konnte also nicht bestätigt werden. Eine mikroskopische Untersuchung zeigte jedoch, daß es zwischen Fe_2As und $FeAs$ wirklich eine Phase gibt, die indessen nur oberhalb 795°C existiert. Unterhalb dieser Temperatur zerfällt sie in eine typische eutektische Mischung von Fe_2As und $FeAs$. Auch wenn die Legierungen von Temperaturen oberhalb 795°C gehärtet sind, ist dieser Zerfall vollständig, was die Abwesenheit aller Linien dieser Phase in den Photogrammen erklärt.

Die dritte intermediäre Phase hat wie gesagt die Formel $FeAs$. Sie kristallisiert in einem einfach rhombischen Gitter mit den Kantenlängen $a = 3,366 \text{ \AA}$, $b = 6,016 \text{ \AA}$ und $c = 5,428 \text{ \AA}$. Das Achsenverhältnis $0,5595 : 4 : 0,9023$ ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert, den Trechmann (Min. Mag. 3, 186. 1879) und später Stefanovič (Z. Krist. 40, 326. 1905) aus goniometrischen Messungen erhielt ($0,5652 : 4 : 0,9018$ bzw. $0,5663 : 4 : 0,8993$). Die Elementarzelle enthält $4 FeAs$. Bereits in der vorläufigen Mitteilung wurde darauf hingewiesen, daß $FeAs$ möglicherweise eine deformierte Nickelselenidstruktur besitzt. Eine spätere Strukturdiskussion hat auch (unter gewissen Annahmen) zu einer ziemlich wahrscheinlichen Struktur geführt, die als eine deformierte Nickelselenidstruktur angesehen werden kann. Die Struktur ist möglich in V_h^{16} und besitzt die Atomlagen:

$$\begin{array}{llll} 4 \text{ Fe: } 0 \ u \ v & \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \bar{v} & 0, \bar{u}, v + \frac{1}{2} & \frac{1}{2}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - v \\ 4 \text{ As: } 0 \ p \ q & \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - p, \bar{q} & 0, \bar{p}, q + \frac{1}{2} & \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - q. \end{array}$$

1) Der vollständige Bericht sämtlicher Resultate sowie der Resultate einer Untersuchung über das System Eisen—Stickstoff ist in Nova Acta Soc. Sci. Upsaliensis Ser. IV, 7, No. 4 in englischer Sprache erschienen.

Die Parameterwerte $u = 0$, $v = 0$, $p = \frac{1}{3}$, $q = \frac{1}{3}$ geben die allgemeinen Intensitätsverhältnisse ziemlich gut wieder. Die Ähnlichkeit der entstehenden Atomgruppierung mit der Gruppierung in einem Gitter von Nickelsensidtypus ist leicht ersichtlich.

Stockholm, 15. Mai 1929.

Institut für allgemeine und anorganische Chemie
der Universität.

Eingegangen den 18. Mai 1929.

Zur Kenntnis der Antiperthite.

Von Peter Tschirwinsky in Nowotscherkassk.

(Mit 2 Textfiguren.)

Die Antiperthite sind hinsichtlich ihres Orthoklasgehaltes noch wenig untersucht. Auf rein chemischer Grundlage ist der Stand dieser Frage vielleicht mehr vorgeschritten¹⁾ als auf dem Felde direkter Messungen. Es sind mir einige mikrometrische Messungen über Antiperthite in syenitischen Pegmatitgängen vom Seilandgebiete bekannt, welche wir Herrn Tom. Barth verdanken²⁾.

Soeben ist eine wichtige, mit Mikroaufnahmen reich versehene Abhandlung von Olaf Andersen (The genesis of some types of feldspar from granite pegmatites (1928) erschienen³⁾. Verfasser hat die Kalifeldspatperthite und weniger eingehend auch die Antiperthite von 300 Fundorten der Pegmatite Norwegens mikroskopisch und chemisch untersucht. Antiperthite sind in den untersuchten Granitpegmatiten fast immer vorhanden: practically all the plagioklasses occurring in the pegmatites contain small amount of potash feldspar in the form of oriented perthitic intergrowths of microcline. The amount of antiperthitic microcline present in the specimens examined varies between 3 and 10,6%. Messungen unter dem Mikroskop wurden an sechs Plagioklassen ausgeführt, die als Beispiele⁴⁾ angegeben werden.

Auf die interessanten theoretischen Anschauungen des Verfassers über den Ursprung der Perthitstruktur und ihre Morphologie kann ich hier nicht näher eingehen.

Einige Messungen habe ich für Antiperthit aus Augitbiotitsyenit von Gröba in Sachsen im Jahre 1922 publiziert⁵⁾.

Hier sollen die Resultate für zwei weitere Antiperthite veröffentlicht werden.

1) Vgl. J. H. L. Vogt, The physical chemistry of the magmatic differentiation of igneous rocks. II. On the feldspar diagram $Or: Ab: An$. Oslo 1926. 48—49.

2) Tom. Barth, Die Pegmatitgänge der kaledonischen Intrusivgesteine im Seilandgebiete. I. und II. Teil. 1927. Ref. im N. Jb. Min. 1917. I. 66—68.

3) Olaf Andersen, The genesis of some type of feldspar from granite pegmatites. Norsk geologisk tidsskrift 10, H. 4—2, 116—205. 1928. Mit I—IX Tafeln.

4) loc. cit. 189—205. 5) P. Tschirwinsky, Augitbiotitsyenit von Gröba in Sachsen. C. Min. 1922, Nr. 10, 293—294.

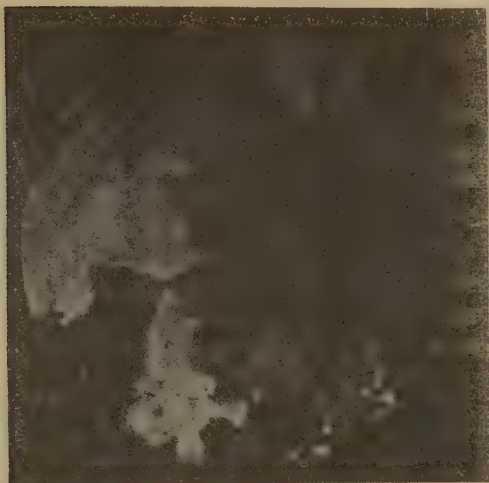


Fig. 1. Biotithornblendesyenit von Marblehead, Mass., U. S. A.
Antiperthit! Schliff III, 63a. Nikols gekreuzt.

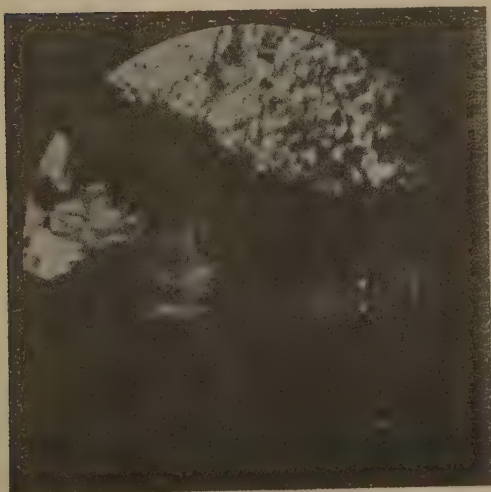


Fig. 2. Derselbe Syenit. Antiperthit! Schliff III, 63c. Nikols gekreuzt.

1. Antiperthit aus Biotithornblendesyenit von Marblehead, Mass., U. S. A.

Die Gesteinprobe bezog ich von F. Kranz (Nr. 37 seiner Sammlung nach Rosenbusch)¹⁾.

Das Gestein ist sehr reich an Orthoklas und Plagioklas (letzterer variiert von Albit bis saurem Oligoklas), die miteinander verwachsen sind. Diese gegenseitigen Verwachsungen sind sehr unregelmäßig. Man beobachtet feine, manchmal verästelte und faserige Mosaikstruktur der perthitischen Einwachsungen besonders schön, wenn Plagioklas gleichzeitig nach Albit und Periklingesetz verzwillingt ist. Plagioklas in Vormacht. Die einzelnen Körner der Plagioklasse, die meist den Orthoklas umschließen, sind oft miteinander verzahnt. Die Größe der Plagioklaskörner geht in Schlifflin bis 2—3 mm, meist aber ist sie kleiner²⁾. Sehr untergeordnet wurden in unseren Schlifflin weiter beobachtet: Biotit, Hornblende, Magnetit, Apatit, Sphe und Rutil (letzterer als feinste Nadelchen). Alle diese Bestandteile sehen frisch aus.

Den quantitativen Mineralbestand des ganzen Gesteins habe ich in drei Dünnschlifflin bestimmt (III. 63a, b, c).

Tabelle 1.

Name der Mineralien	Schliff a Vol.-%	Schliff b Vol.-%	Schliff c Vol.-%	Im Durch- schnitt Vol.-%	Spez. Gewicht	Gehalt nach Gewicht
Feldspäte	94,40	98,44	95,44	95,87	2,62	94,68
Biotit	3,35	0,58	4,39	2,78	3,04	3,49
Hornblende . . .	0,72	0,75	0,23	0,57	3,19	0,68
Magnetit	4,58	0,24	0,23	0,68	5,20	4,33
Apatit	0,25	0,02	0,04	0,40	3,16	0,12
	100,00	100,00	100,00	100,00	2,65	100,00

Die mikrometrischen Messungen wurden an drei Plagioklaskristallen angestellt und dabei ergaben sich folgende Werte (Vol.-%):

	1	2	3	Im Durchschnitt
Plagioklas	78,58	72,30	75,16	75,35
Orthoklas	21,42	27,70	24,84	24,65
	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Kristall stellt einen Schnitt $\perp PM$ ($\perp a$) dar. Schliff III 63b. Gemessene Fläche = 6,5 qmm.

2. Kristallschnitt, ebenfalls im Schliff III. 63b. Gemessene Fläche = 2,3 qcm.

3. Kristall im Schliff III. 63c. Gemessene Fläche = 6,5 qmm.

¹⁾ F. Kranz, Katalog Nr. 43, II. Aufl., S. 23. Beschrieben von K. Busz.

²⁾ Nach dem äußeren Habitus scheint aber das Gestein stellenweise gröber zu sein.

2. Andesin-Antiperthit aus Pyrochlorgrube, Fl. Tscherschanka, Ilmengebirge¹⁾.

Die Farbe der Spaltstücke, die mir zur Verfügung standen, ist weiß, stellenweise mit einem Stich ins Bläuliche²⁾.

Zur Untersuchung wurden drei Dünnschliffe angefertigt: IV. 110 a, b, c. Perthitische Einwachsungen lassen den Mikroklin erkennen. Plagioklas und Mikroklin lassen beide im Dünnschliff IV. 110 a schwach gebogene Hyperbeln sehen, die beim Drehen aus dem Gesichtsfeld austreten. Gitterstruktur ist in diesem Dünnschliff nicht merklich, aber in IV. 110 b. ganz typisch entwickelt. Im Dünnschliff IV. 110 c erkennt man ebenfalls eine Hyperbel.

Mikrometrische Messungen mit Hilfe von Hirschwalds Okular bei Vergr. 75 haben zu folgenden Werten geführt (Vol.-%):

	Schliff a	Schliff b	Schliff c	Im Durchschnitt
	1	1	2	
Mikroklingehalt	7,55	6,86	3,44	5,95
Mittlere Dicke der Mikroklinäderchen	0,0351 mm	0,0451 mm	0,0510 mm	0,0437 mm
Direkt gemessene Oberfläche	44 qmm	32 qmm	38 qmm	Total 114 qmm

Schon aus diesen zwei Beispielen tritt hervor, daß der Gehalt an Orthoklassubstanz um so geringer sein muß, je basischer der Plagioklas ist. Dies trifft nicht nur für die gelöste sondern auch für die später frei gewordene (entmischte) *Or*-Substanz³⁾ zu. Natürlich kann, wenn in der Mischung überhaupt kleine Mengen von *Or*-Substanz vorhanden sind, auch Antiperthit-Albit arm an freiem Orthoklas sein. So hat Tom. Barth die reinen Albite (5—6% *An*) untersucht, wo die Einwachsungen von Orthoklas zwischen 35% (Einsprenglinge des Kanaditpegmatits) und 2—3% (einge Albite der Ringitpegmatite) schwankten. Die perthitischen Lamellen machen aber bei diesen Albiten meist zwischen 20—35% aus; im Syenitpegmatit zeigen die Plagioklase dagegen durchgehend zirka 25% Perthitlamellen. Die Analysen von diesen Albiten entnehme ich seiner Abhandlung:

	I	II
SiO_2	66,25	66,42
Al_2O_3	19,75	20,41
Fe_2O_3	0,19	—
FeO	0,10	0,28
CaO	0,60	1,03

1) In dem Verzeichnis der Gruben, die auf der petrographischen Karte der Ilmengebirge (Verhandlungen der Radiumexpedition der Akademie der Wissenschaften. 1915, Nr. 3) von D. Beliankin angegeben sind, figurieren zwei Pyrochlorgruben: Nr. 107 (a, b, c, d, e, f) und Nr. 110 (neue Pyrochlorgrube von 1942). Für Nr. 107 Grube werden genannt: Feldspat (perlmutterglänzend), schwarzer Glimmer, Nephelin, Zirkon, Apatit, Sodalit. Für Nr. 110: perlmutterglänzender Feldspat von rosa Farbe, schwarzer Glimmer, Zirkon, Pyrochlor, Apatit, Fluorit, Manganit, Albit, Ural-Orthit. 2) Eine Analyse ließ ich von einem Studierenden ausführen; sie ergab folgende Werte (indessen erscheinen mir dieselben etwas zweifelhaft): SiO_2 65,79 (ich habe gefunden 66,34), Al_2O_3 21,25, CaO 5,99 (!), K_2O 0,85, Na_2O 5,85, Glühverlust 0,15 = 99,88.

3) Vgl. die ähnlichen Verhältnisse in J. H. L. Vogts Abhandlungen (I. c.).

<i>BaO</i>	0,39	0,11
<i>SrO</i>	0,067	0,11
<i>MgO</i>	0,09	Sp.
<i>Na₂O</i>	8,10	10,20
<i>K₂O</i>	4,44	1,04
<i>H₂O</i>	0,13	—
Glühverlust	—	0,23
	100,107	99,85

I. Feldspat eines syenitischen Pegmatitganges, Seiland. II. Ringitalbit, Seiland.

Letzter enthält nach der chemischen Analyse *Or* 6,20 (Mol.-%) und 6,25% nach der mikrometrischen Messung. Verfasser schließt auf eine praktisch vollständige Entmischung.

Interessant ist folgende Zusammenstellung. Nach meiner Berechnung auf Grund der 30 Analysen von Anorthaklasen (aus vulkanischen Gesteinen und ihren Tuffen, nämlich von Pantellerit, Trachyt, Dacit und Andesit) enthält dieser Feldspat:

<i>Or</i>	23,35	} 76,65 <i>Ab</i> _{0,9} <i>An</i> ₁
<i>Ab</i>	69,21	
<i>An</i>	7,44	
	100,00	

Vom chemischen Standpunkt aus kann dieser Feldspat vielleicht Kalium-Albit genannt werden. Sein *Or*-Gehalt ist praktisch gleich dem *Ab*-Gehalt des durchschnittlichen Kalifeldspats (Orthoklases und Mikroklines) der Granite¹⁾.

Es ist:

	Gew.-%		Mol.-%
<i>Or</i>	71,45		70,34
<i>Ab</i>	25,57	} 28,55 <i>Ab</i> _{0,2} <i>An</i> ₁	26,75
<i>An</i>	2,98		2,91
	100,00		100,00

Theoretischer Plagioklas ist in beiden Fällen derselbe Albit von der Formel *Ab*₁₀ *An*₁ — *Ab*₉ *An*₁.

Eingegangen den 27. April 1929.

¹⁾ P. Tschirwinsky, Von den Orthoklas- und Mikroklinperthiten und über J. H. L. Vogts Zustandsdiagramme der *K-Na*-Feldspäte. Z. Krist. 57, 368. 1923.

X. Optische Untersuchungen am Kaliumlithiumsulfat.

Von

Helmut Blittersdorf in Leipzig.

Mitteilung a. d. Institut f. Mineral. u. Petrogr. d. Univ. Leipzig, Nr. 249.

(Mit 40 Figuren.)

A. Einleitung	444
B. Bestimmung der optischen Konstanten bei gewöhnlicher Temperatur . . .	444
C. Farbanalyse und Reproduktion der Interferenzfarben	450
D. Optische Bestimmungen bei erhöhter Temperatur	460
E. Zusammenfassung und Literaturverzeichnis	467

A. Einleitung.

In vorliegender Arbeit soll eine Analyse der Doppelbrechung und damit der ganz eigenartigen Interferenzfarben des Kaliumlithiumsulfats unter Berücksichtigung der Veränderungen, die die optischen Konstanten bei Temperatursteigerung erleiden, gegeben werden. Veranlassung zur näheren Untersuchung bildete die zweifelhafte Stellung, die das Kaliumlithiumsulfat in der Ehringhausschen Tabelle (3, S. 608/9)¹⁾ einnimmt. Es ist nicht ohne Interesse, im Hinblick auf Interferenzfarben einen der relativ seltenen Vertreter von Körpern mit »unternormalen Farben«, wie er in diesem Salz geradezu typisch vorliegt, genau zu analysieren. Die Arbeit wurde ausgeführt auf Anregung und unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. S. Rösch.

1. Das Material.

Die chemische Formel des Kaliumlithiumsulfats bestimmte Rammelsberg (7) zu $KLiSO_4$, Retgers (9) bestätigte den Befund. Der Nachweis, daß $KLiSO_4$ tatsächlich ein Doppelsalz ist, wurde von Nacken (6) durch Aufnahme eines Erstarrungsdiagrammes erbracht. — Die Härte ist zirka 3, das spezifische Gewicht bei 20° 2,393, die Spaltbarkeit nach (0004) ist unvollkommen, wird beim Erhitzen vollkommener, wobei gleichzeitig eine schwache prismatische Spaltbarkeit auftritt (Traube 46).

Zur Herstellung des Kaliumlithiumsulfats bediente ich mich beider in der Literatur (46, 19) angegebenen Methoden; das Salz wurde teils aus

¹⁾ Literaturverzeichnis siehe S. 467.

einer schwach sauren Lösung von K_2SO_4 und Li_2SO_4 im Molekularverhältnis 4 : 1, teils aus einer mit Li_2CO_3 neutralisierten Lösung von $KHSO_4$ gewonnen. Die Kristalle waren meist wasserklar, doch zeigten sie häufig Wachstumsstreifung und kleine Einschlüsse von Mutterlauge. Die Größe der Kristalle beträgt bis zu 15 mm in Richtung der c -Achse und 10 mm in Richtung der Prismennormalen.

Die Kristallkeile und planparallelen Platten wurden mittels des Wülfigschen Schleifdreifußes geschliffen. Die Schliffe zu reinigen und zu polieren erwies sich infolge der großen Löslichkeit des Kaliumlithiumsulfats als schwierig, doch gelang es schließlich, durch Reiben auf einer reinen Spiegelglasscheibe eine Politur zu erzielen, die jedoch nicht sehr haltbar war, da die Oberfläche sich durch ganz geringe Wasseraufnahme bald wieder trübte. Immerhin genügte die Exaktheit der Flächen, um bei den Keilen den Schneidenwinkel am Goniometer mit einer Genauigkeit von zirka $\pm 2'$ bestimmen zu können. Die Dicke der planparallelen Platten wurde durch eine große Zahl von Messungen mittels Schraubentasters, Sphärometers und Okularmikrometers möglichst genau bestimmt; nach der Methode der Fehlerquadrate ergab sich als maximaler Fehler $\pm 1,5 \mu$.

2. Morphologie.

Die morphologischen Charaktere des Kaliumlithiumsulfats sind bereits mehrfach studiert worden und scheinen die Zugehörigkeit zur pyramidalen Klasse des hexagonalen Kristallsystems ausreichend zu sichern. Nach Bradley (4) muß die Raumgruppe, zu der Kaliumlithiumsulfat gehört, wenigstens alle Symmetrieelemente von C_6^6 besitzen. Die Tatsache der Zirkularpolarisation ist erwiesen, obwohl noch zuverlässige quantitative Angaben fehlen. Groth (4, S. 330) bezweifelt z. B. die Richtigkeit der Messungen früherer Beobachter. Die häufigen Verzwilligungen und die Kleinheit des Effektes bieten erhebliche Schwierigkeiten.

Für den Winkel $o(10\bar{1}1) : c(0001)$ gibt Traube (15) den Wert $62^\circ 40'$ an, daraus errechnet sich das Achsenverhältnis zu $a : c = 1 : 1,6755$.¹⁾ Dieser Wert wurde auch bei meinen Messungen erhalten.

Wie Bradley (4) festgestellt hat, stimmt das Achsenverhältnis des Raumgitters mit dem kristallographisch ermittelten überein.

An den hexagonal-pyramidalen Kristallen traten stets $c = (0001)$, $o = (10\bar{1}1)$, $m = (10\bar{1}0)$ auf, Traube beobachtete an prismatischen Kristallen selten untergeordnet $a = (11\bar{2}0)$, Scacchi $i = (10\bar{1}2)$ mit sehr schmalen Flächen. Der Habitus ist meist bipyramidal, unter den von

1) Infolge eines Druckfehlers ist in der erwähnten Arbeit Traubes das Achsenverhältnis falsch wiedergegeben, ebenfalls einen Fehler enthält das von Rammelsberg (7 und 8) und Wulff (19) angegebene.

Traube (46) und Johnsen (5) untersuchten Kristallen waren einfache selten, wobei die hexagonale Pyramide an einer Seite fehlte. Die Form ist teils prismatisch, teils pyramidal, häufig auch tafelig nach (0004). Nach Traube entstehen aus saurer Lösung prismatische, aus neutraler pyramidale Kristalle.

Diese Beobachtung konnte ich nicht bestätigen. Zwar scheinen sich Kristalle von prismatischem Habitus nur aus saurer Lösung abzuscheiden, doch fand ich auch neben diesen und zwar überwiegend die pyramidalen Kristalle vor. Zweimal wurde ein anscheinend einfacher Kristall beobachtet, der außer einer stark ausgebildeten Pyramide ein schmales Prisma und eine auffallend kleine Endfläche (0004) aufwies; in beiden Fällen war die Aufwachsfläche (000 $\bar{4}$) sehr groß ausgebildet. Ich beobachtete, daß nach *c* tafelige Kristalle stets mit *c* aufgewachsen sind, pyramidale Kristalle wachsen mit *c* oder *o* auf, während bei den prismatischen Kristallen meistens *m* Aufwachsfläche ist.

Die Ätzfiguren sind auf der Basis sechsseitige Pyramiden, auf den Pyramidenflächen Paralleltrapeze mit zwei horizontalen Seiten, deren Polkanten ungleiche Winkel einschließen, die auch bei verschiedenen Ätzfiguren stets voneinander abweichen.

Besondere Erwähnung verdient die überaus große Neigung des Kaliumlithiumsulfats zur Zwillingbildung. Traube (47) bewies durch Ätzfiguren und pyroelektrische Untersuchungen, daß die Verzwillingung nach vier verschiedenen Gesetzen stattfindet. Die Zwillinge sind stets mit den analogen Polen verwachsen.

Ferner fand Traube, daß bei einfachen Kristallen der antiloge Pol am spitzen Ende liegt, Johnsen (5) bewies die Polarität der Hauptachse durch ungleiche Löslichkeit von (0004) und (000 $\bar{4}$).

3. Optische Verhältnisse.

Die Lichtbrechung, die nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums hin merklich zunimmt, wurde von Wulff (49) nach der Prismenmethode bestimmt; er erhielt¹⁾:

C-Linie	D-Linie	F-Linie
$\varepsilon = 1,4697$	1,4715	1,4759
$\omega = 1,4703$	1,4724	1,4762

Die Doppelbrechung ist äußerst schwach, negativ. Wulff berechnete die Doppelbrechung aus Messungen nach der Prismenmethode zu:

C-Linie	D-Linie	F-Linie
0,00059	0,00057	0,00034

1) In der Wulffschen Arbeit sind ε und ω irrtümlich vertauscht worden, dieser Druckfehler wurde dann auch von Groth übernommen.

Nach einer anderen, wie er angibt, genaueren Methode, ergab sich für die *D*-Linie 0,000594.

Beim Erhitzen einer basischen Platte beobachtete Wyruboff (23) bei zirka 500° eine reversible Umwandlung, die Platte hellte auf und zeigte eine feine Drillingsparkettierung zweiachsiger Kristalle. Daraus zieht Wyruboff den Schluß, daß das $KLiSO_4$ aus Lamellen von dem hexagonalen System nahe verwandten Formen pseudosymmetrisch aufgebaut ist. Weiterhin bemerkte Wyruboff, daß die Doppelbrechung langsam zunimmt, um dann bei der Umwandlung plötzlich stärker zu werden. Nacken (6) stellte fest, daß die Umwandlungstemperatur 435° beträgt und die entstehende Modifikation bis zum Schmelzpunkt bei 746° stabil bleibt.

Die oben bereits erwähnte Drehung der Polarisationssebene wurde von Wulff und Traube zu 2,8°—3,8° bestimmt, doch dürften diesen Werten noch Fehler anhaften.

Nach Schaefer und Schubert (14) liegen die ultraroten Eigenschwingungen des Kaliumlithiumsulfats bei 8,72 μ und 15,78 μ .

B. Bestimmung der optischen Konstanten bei gewöhnlicher Temperatur.

1. Bestimmung der Lichtbrechung.

Die Messung der Lichtbrechung wurde ausgeführt nach der Methode der minimalen Ablenkung an einem einkreisigen Fueß'schen Präzisionsgoniometer, kombiniert mit einem Fueß'schen Monochromator. Unmittelbar neben dem Kristall war ein Thermometer angebracht, das gestattete, während der Messungen jederzeit die genaue Temperatur des Kristalls abzulesen; die Durchschnittstemperatur aller Prismenmessungen betrug $24^\circ \pm 2,0^\circ C$. Zwei Kristalle, aus einer größeren Anzahl ausgewählt, erwiesen sich als geeignet für die Messungen, wobei je zwei Prismenflächen benutzt werden konnten, die einen Winkel von zirka 60° miteinander bildeten. Genaue Bestimmungen ergaben $60^\circ 07' 16''$ bzw. $60^\circ 00' 35''$. Bei der Einstellung auf Minimalablenkung erwies sich am zweckmäßigsten der sehr eng gestellte Webskysche Spalt, doch deckten sich die beiden durch Doppelbrechung entstehenden Bilder infolge der äußerst schwachen Doppelbrechung des Kaliumlithiumsulfats so sehr, daß es nur mit sehr hellem, langwelligen Licht möglich war, die beiden Bilder mit einiger Sicherheit zu trennen. Um trotzdem genaue Werte für ϵ und ω zu erhalten, hatte Wulff zunächst auf die Mitte des gemeinsamen Bildes eingestellt und dann den ungefähren Winkelabstand beider Bilder gemessen; aus diesen beiden Werten konnte er ϵ und ω berechnen.

In vorliegender Arbeit wurde versucht, auf etwas anderem Wege zu möglichst genauen Zahlen für ε und ω zu gelangen. Mit Hilfe eines Nicolschen Prismas, das auf das Goniometerfernrohr aufgesetzt wurde, konnten die beiden entstehenden Spaltbilder einzeln gemessen werden. Gleichzeitig war damit der optische Charakter bestimmt. Tabelle 1 gibt in den beiden ersten Kolonnen die gefundenen Brechungsindizes ε und ω aus drei verschiedenen Messungen wieder, von denen die zweite und dritte am selben Kristall ausgeführt sind; die dritte Kolonne gibt die sich aus den Brechungsindizes berechnende Doppelbrechung an. Tabelle 2 zeigt die aus dem nach Tabelle 1 gezeichneten Diagramm interpolierten Werte.

Tabelle 1.

λ	$n_1 (\varepsilon)$	$n_2 (\omega)$	$(n_2 - n_1)$
625,0	1,4706	1,4712	0,0006
	1,4706	1,4713	0,0007
	1,4706	1,4713	0,0007
578,0	1,4718	1,4724	0,0006
	1,4722	1,4728	0,0006
	1,4723	1,4728	0,0005
545,0	1,4730	1,4735	0,0005
	1,4735	1,4740	0,0005
	1,4736	1,4739	0,0003
493,0	1,4757	1,4761	0,0004
	1,4755	1,4762	0,0007
	1,4755	1,4765	0,0010
485,0	1,4795	1,4799	0,0004
	1,4790	1,4798	0,0008
	1,4798	1,4806	0,0008

Tabelle 2.

λ	$n_1 (\varepsilon)$	$n_2 (\omega)$	$(n_2 - n_1)$
625,0	1,4706	1,4712	0,0006
578,0	1,4721	1,4727	0,0006
545,0	1,4733	1,4739	0,0006
493,0	1,4755	1,4761	0,0006
485,0	1,4793	1,4798	0,0005
656,3	1,4697	1,4703	0,0006
589,3	1,4717	1,4723	0,0006
486,1	1,4759	1,4765	0,0006

Ersichtlich ist die Ungenauigkeit der Messungen im Violett am größten, was darauf zurückzuführen ist, daß die Reflexe hier besonders unscharf und vor allem der außerordentliche Strahl sehr lichtschwach waren. Der maximale Fehler sämtlicher Messungen beträgt $\pm 0,0004$.

2. Bestimmung der Doppelbrechung.

Wie aus der letzten Spalte der Tabellen 1 und 2 ersichtlich ist, läßt sich die (sehr kleine) Doppelbrechung nicht mit befriedigender Genauigkeit aus den Brechungsexponenten bestimmen (Wulff 19), da der in der vierten Dezimale auftretende Fehler schon einen Fehler in der ersten Ziffer des Doppelbrechungswertes herbeiführen kann. Um daher zu genauen Angaben über die Größe der Doppelbrechung zu gelangen, wurde nach der Methode der spektralen Interferenzen verfahren, wie sie z. B. von Eh-ringhaus (2) benutzt wurde. Da die gemessenen Kristalle bei einer Dicke von 4–6 mm im sichtbaren Spektrum stets nur einen Interferenzstreifen aufwiesen, wurde zur Erlangung der nötigen größeren Streifenzahl folgender Weg eingeschlagen:

Zwei Gipsblättchen von bekannter Dicke und Orientierung (vom Rot siebenter und achter Ordnung) wurden gleichgerichtet auf den Tisch eines Leitz-Mikroskopes gelegt, das von einer hellen Bogenlampe beleuchtet wurde. Auf den Tubus war ein Zeichenspiegel aufgesetzt, der das Licht auf den Spalt eines zuvor genau geeichten Wülfingschen Monochromators warf. Bei gekreuzten Nicols konnte man so im Monochromator zehn Interferenzstreifen beobachten, wobei die Sichtbarkeit des Spektrums von zirka 425–745 $\mu\mu$ reichte. Aus der bekannten Dicke und Doppelbrechung ließen sich die Werte für z nach der Gleichung

$$d(n_2 - n_1) = \lambda \cdot z \quad (1)$$

berechnen. Nunmehr wurde der $KLiSO_4$ -Kristall, dessen Dicke zuvor bestimmt war, einmal in Additions-, das andere Mal in Subtraktionsstellung auf die Gipsblättchen gelegt und die Interferenzstreifen gemessen, wobei sich die Streifen in der ersten Stellung etwas nach Rot hin, in Subtraktionsstellung nach dem violetten Ende des Spektrums verschoben. Die Temperaturmessung mit gegabeltem Quecksilberthermometer ergab als Mittelwert sämtlicher Ablesungen $24^\circ \pm 1,5^\circ \text{C}$. Zunächst wurde in einem Diagramm, bei dem die Wellenlänge als Abszisse und z als Ordinate genommen waren, die gemessene Kurve für Gips eingetragen, die nach dem violetten Ende des Spektrums sanft anstieg. Um zu ermitteln, welche z -Werte den durch Addition bzw. Subtraktion des $KLiSO_4$ -Kristalls entstehenden Interferenzstreifen zukomme, wurde an einem Keil, dessen Orientierung und Schneidenwinkel bekannt waren, gemessen, bei welcher Dicke der erste Interferenzstreifen für verschiedene Farben auf-

tritt. So wurde der erste Streifen im Blau zu zirka 4 mm, für Rot zu zirka 1,2 mm bestimmt. Damit war ein Mittel gegeben, für jede Kristalldicke den Wert des zugehörigen α anzugeben. Da die Werte von α für die schwarzen Interferenzstreifen stets ganze Zahlen sind, mußte die Verschiebung der Interferenzstreifen auch eine ganzzahlige sein. Aus der der Dicke des Kristalls entsprechenden Größe der Verschiebung und der genannten Kurve für Gips ließen sich in dasselbe Diagramm die Kurven für Gips + bzw. — Kaliumlithiumsulfat einzeichnen. Dabei ergab sich, daß naturgemäß die Kurve für die Subtraktionsstellung flacher, die für die Addition steiler nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums verlief als die zugehörige Kurve für Gips. Das bedeutet, daß die Interferenzstreifen im Spektrum gegenüber dem normalen Verlauf nach Violett hin auseinanderrücken, was schon aus der Betrachtung der Interferenzstreifen im Spektroskop ersichtlich war. Die Zahl α ist im Diagramm gleich dem Vertikalabstand jeder $KLiSO_4$ -Kurve von derjenigen für Gips bzw. gleich dem halben Vertikalabstand beider $KLiSO_4$ -Kurven voneinander. In ein Diagramm, bei dem als Abszisse die Wellenlänge und als Ordinate die Dicke in mm aufgetragen waren, wurden die so erhaltenen Werte für $1/40 \alpha$ vermerkt. Durch Teilung dieser Zahlen wurden die Kurven für die ganzzahligen Werte von α für die Dicke 0—40 mm erhalten, die sehr flach verlaufen und nach Rot zu ein wenig ansteigen (Fig 4).

Aus diesem Diagramm, das aus mehreren Messungen an zwei verschiedenen Kristallen gezeichnet wurde, ließ sich die Doppelbrechung nach der Gleichung

$$d(n_2 - n_1) = \lambda \cdot \alpha \quad (4)$$

bestimmen.

Die daraus gezeichnete Kurve, die die Doppelbrechung längs des Spektrums angibt, ist in Fig. 2 dargestellt. Die von Wulff angegebenen Werte sind durch Kreise bzw. der außerhalb liegende Wert durch einen Pfeil gekennzeichnet; sie zeigen anschaulich die Unmöglichkeit, bei Kaliumlithiumsulfat die Prismenmethode zur Bestimmung der Doppelbrechung zu benutzen.

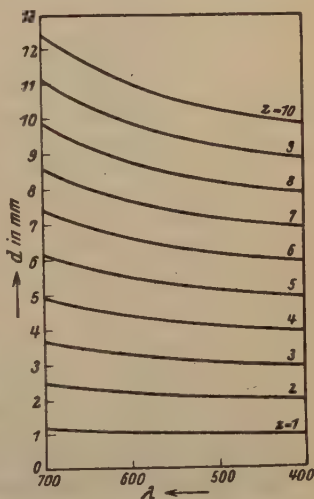


Fig. 4. Darstellung der α -Werte im Spektrum des Kaliumlithiumsulfats für die Dicken 0—40 mm.

In Tabelle 3 sind für verschiedene Wellenlängen in der ersten Spalte die gemessenen, in der zweiten die aus Fig. 2 interpolierten Werte für die Doppelbrechung angegeben. Daraus berechnet sich der mittlere Fehler der Einzelmessung zu $85 \cdot 10^{-8}$. Tabelle 4 enthält die Doppelbrechungswerte der Fig. 2 für je $10 \mu\mu$ Abstand sowie für die Fraunhofer'schen Linien *C*, *D* und *F*.

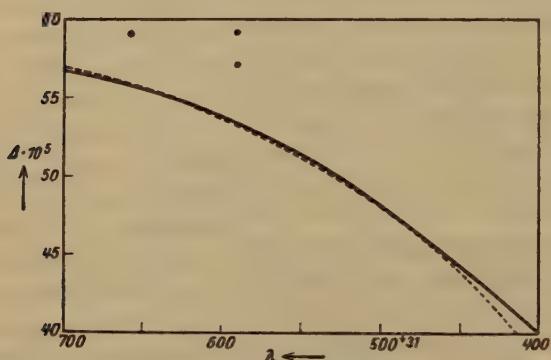


Fig. 2. Verlauf der Doppelbrechung bei gewöhnlicher Temperatur. Die gestrichelte Kurve gibt die nach der Cauchyschen Gleichung berechnete Doppelbrechung wieder.

Tabelle 3.

λ	$(n_2 - n_1)$		λ	$(n_2 - n_1)$	
	gemessen	interpol.		gemessen	interpol.
699	0,0005679	0,0005674	598	0,0005357	0,0005368
698	5674	5670	593	5337	5347
684	5643	5644	589	5338	5330
682	5648	5638	574	5264	5262
674	5616	5620	563	5207	5210
664	5602	5595	548	5137	5130
652	5542	5564	527	5006	5002
650	5532	5555	522	4975	4970
644	5534	5538	490	4747	4740
626	5476	5476	477	4650	4640
623	5454	5466	458	4508	4494
608	5447	5408	400	4000	4000

Tabelle 4.

λ	$(n_2 - n_1)$ interpol.	λ	$(n_2 - n_1)$ interpol.
700	0,0005674	550	0,0005440
690	5653	540	5082
680	5632	530	5022
670	5640	520	4956
660	5584	510	4888
656	<i>C</i> 5573	500	4845
650	5555	490	4740
640	5523	486	<i>F</i> 4710
630	5490	480	4662
620	5454	470	4587
610	5444	460	4509
600	5375	450	4428
590	5333	440	4345
589	<i>D</i> 5330	430	4264
580	5294	420	4178
570	5245	410	4090
560	5195	400	4000

Es wurde nun zu ermitteln versucht, wieweit die so gefundene Kurve der Doppelbrechung übereinstimmt mit den üblichen analytischen Darstellungen der Dispersionsfunktionen. Wie Ehringhaus (3, S. 574) gezeigt hat, kann man für die Doppelbrechung eine der Cauchyschen Dispersionsgleichung ganz analog gebaute Gleichung mit zwei Konstanten aufstellen von der Form

$$(n_2 - n_1) = a + \frac{b}{\lambda^2}. \quad [2]$$

Durch eine kleine rechnerische Umformung läßt sich in die Gleichung auch die Zahl N einführen, und man erhält

$$N = 0,523454 \cdot 10^6 \cdot \frac{a}{b} + 4,50732^1), \quad [3]$$

wobei die Wellenlängen wie üblich in $\mu\mu$ angegeben sind. Es wurde nun diejenige Funktion für $(n_2 - n_1)$ berechnet, die dem Werte $N = -6,18^2)$ zugehört und für eine beliebige Wellenlänge identisch wird mit dem entsprechenden Werte der Tabelle 4. Dabei zeigte sich, daß die Unterschiede außerordentlich gering waren, wenn für die Vergleichswellenlängen die *C*-, *D*- oder *F*-Linie eingesetzt wurde. Für die *C*-Linie wurde erhalten: $a = 6,619$, $b = -0,45074 \cdot 10^6$.

1) Diesen Hinweis verdanke ich einer privaten Mitteilung von Herrn Dr. S. Rösch, der darüber demnächst ausführlicher berichten wird. 2) S. nächsten Abschnitt.

Die daraus berechnete Kurve schmiegt sich der gemessenen im mittleren Teil sehr gut an, im Rot und besonders im Violett zeigen sich Abweichungen (s. Fig. 2).

C. Farbanalysen und Reproduktion der Interferenzfarben.

1. Berechnung der Zahl N .

Nachdem in Tabelle 3 die physikalischen Konstanten, die die Interferenzfarben charakterisieren, festgelegt wurden, sollen diese selbst noch einer genaueren Untersuchung unterworfen werden. Zunächst möge nach dem Vorschlage von Ehringhaus die relative Dispersion der Doppelbrechung bestimmt werden. Durch graphische Interpolation erhält man aus Fig. 2 für die drei ausgewählten Fraunhoferschen Linien die folgenden Werte:

656,3 (C)	589,3 (D)	486,4 (F)
0,0005573	0,0005330	0,0004710

Hieraus ergibt sich somit $N = \frac{\Delta D}{\Delta F - \Delta C} = -6,18$. [4]

Ehringhaus hat (3, S. 646) aus den Wulffschen Werten die Zahl N für $KLiSO_4$ bestimmt, er fand den Wert $-2,0$, erwähnt aber zugleich, daß diese Zahl ihm unwahrscheinlich erscheine wegen der daraus folgenden »anormalen« (im Unterschied zu über- und unternormalen) Interferenzfarben, wogegen die Erfahrung zeigt, daß die Farben ungefähr denen des unternormalen Brucit ähneln. Aus den oben angegebenen wesentlich genaueren Werten für die Doppelbrechung folgt nun aber in sehr schöner Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß das Kaliumlithiumsulfat tatsächlich in der Nähe des Brucit in der Ehringhausschen bekannten Tabelle (l. c., S. 609), in der eine Anzahl Substanzen nach N , also nach ihren Interferenzfarben geordnet sind, seinen Platz erhalten muß. Seine unternormalen Farben sind somit nicht als Leukozyklitfarben, sondern als Brucitfarben zu bezeichnen.

Der Unterschied liegt darin, daß bei den Leukozyklitfarben infolge der fast vollständigen Proportionalität zwischen Doppelbrechung und Wellenlänge bis in sehr hohe Ordnungen hinauf stets weiße Streifen auftreten. Die zwischen den weißen liegenden schwarzen Streifen sind innen blau, außen gelb bzw. umgekehrt gesäumt, je nachdem, ob die Doppelbrechung nach Rot oder Violett stärker von dieser Norm abweicht. In diesem Falle nähern sich die Farben mehr und mehr den »Normalfarben«, den sogenannten Newtonschen Farben, im andern Fall gehen sie durch das Brucitfarbenstadium in die Reihe der anormalen Farben ein. Die Brucitfarben ihrerseits sind gekennzeichnet durch anfängliche Ähnlichkeit

mit den Leukozyklitfarben, wobei jedoch schon nach wenigen Ordnungen eine Folge sehr leuchtender satter Farben (ohne dazwischen liegendes Weiß) erscheint.

2. Exakte Farbanalyse.

Die Zahl N gibt schon einen recht guten, wenn auch abstrakten Begriff von der Interferenzfarbenfolge. Im folgenden soll noch eine exaktere Analyse derselben nach der Röschschen Methode (40) erfolgen. Hier-nach mußte zunächst für eine Anzahl verschiedener Kristalldicken das jeweilige Interferenzspektrum konstruktiv ermittelt werden; so wurden für 40 verschiedene Dicken (von 0,25 bis 40,0 mm) die Spektren aufgezeichnet.

Die gewonnenen Kurven stellen den reinen Intensitätsverlauf, bezogen auf ein »Spektrum konstanter Energie«, dar; aus ihnen mußten nun die physiologisch bedingten Empfindungsspektren ermittelt werden, wobei die Grundempfindungswerte nach Ives (s. 44, S. 93) Verwendung fanden. Auf graphischem Wege (44, S. 488) wurde die Multiplikation dieser Ivesschen Grundempfindungswerte (Rot = r , Grün = g , Blau = b , ferner die ebenfalls wichtige Helligkeitsempfindung h für das »mittlere Auge«) mit den Intensitätsspektren erleichtert.

Die Produkte $I \cdot r$, $I \cdot g$, $I \cdot b$ und $I \cdot h$ wurden in die spektralen Darstellungen gleichfalls farbig eingetragen. Die (insgesamt 460) Flächeninhalte für jedes Spektrum

$$\int_{\text{violett}}^{\text{rot}} I \cdot r \cdot \lambda \cdot d\lambda = R, \text{ usw.} \quad [5]$$

wurden in langwieriger Arbeit aber ohne Schwierigkeiten mit Hilfe eines Amslerschen Polarplanimeters bestimmt.

Da die Grundempfindungszahlen und die Spektraldarstellungen so normiert waren, daß für rein weißes Licht jedes dieser Integrale 400 cm² ergab, so sind die am Planimeter abgelesenen Zahlen ohne weitere Umrechnung verwertbar und können mit weißem Licht verglichen werden. Einen Überblick über die gesamten gewonnenen Zahlenwerte gibt die Tabelle 5 (Kolonnen R , G , B , H); es sind hierbei die Werte mit zehn multipliziert, so daß für weißes Licht sich ergibt: $R = G = B = H = 1000$.

Eine gesonderte Behandlung erfordert immer die Berechnung des Farbortes für die Dicke 0,0 mm; hier wird zwar auch H zu Null, ebenso R , G und B , doch haben die letzten drei eine verschiedene Annäherung an Null. Bestimmt man ihr Verhältnis mittels willkürlicher Zahlenwerte aus der Näherungsgleichung

$$\lim_{\lambda(d=0)} I_{\lambda} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{\lambda^2}, \quad [6]$$

Tabelle 5a. Nicols +.

d/mm	R	G	B	S	R %	G %	B %
0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	34,5	32,4	36,4
0,25	400,0	440,0	475,0	400,0	34,4	34,9	37,0
0,5	960,0	960,0	985,0	980,0	33,4	33,4	33,8
0,75	736,0	693,0	464,0	706,0	38,9	36,6	24,5
1,0	75,0	50,0	5,0	62,5	57,7	38,5	3,8
1,25	480,5	212,5	383,5	495,0	23,2	27,4	49,4
1,5	808,5	875,0	980,0	900,0	30,4	32,8	36,8
1,75	873,0	864,0	623,0	844,0	37,0	36,6	26,4
2,0	264,0	472,0	46,5	214,5	58,4	38,0	3,6
2,25	75,0	405,0	355,0	90,0	44,0	49,6	66,4
2,5	605,0	730,0	960,0	695,0	26,4	34,8	44,8
2,75	920,0	940,0	675,0	905,5	36,3	37,4	26,6
3,0	507,5	358,5	33,0	375,0	56,5	39,8	3,7
3,25	410,0	56,5	333,5	400,0	22,0	44,3	66,7
3,5	405,0	565,0	950,0	505,0	24,1	29,4	49,5
3,75	845,0	950,0	747,5	876,0	33,6	37,8	28,6
4,0	675,0	537,5	54,0	572,5	53,3	42,4	4,3
4,25	246,0	77,0	282,0	460,0	37,5	43,4	49,1
4,5	258,5	370,0	902,5	400,0	46,8	24,2	59,0
4,75	695,0	837,5	752,5	777,5	30,4	36,7	32,9
5,0	746,0	658,0	84,0	689,0	50,4	44,2	5,7
5,25	367,5	490,0	260,0	262,5	45,0	23,2	34,8
5,5	245,0	285,5	883,5	270,0	47,3	20,2	62,5
5,75	565,0	730,0	762,5	672,5	27,5	35,5	37,0
6,0	740,0	750,0	422,5	723,0	45,9	46,5	7,6
6,25	495,0	300,0	205,0	407,0	49,5	30,0	20,5
6,5	280,0	227,5	820,0	280,0	24,4	47,1	64,8
6,75	452,5	620,0	777,5	570,0	24,5	38,5	42,0
7,0	680,0	765,0	445,0	705,0	42,8	48,4	9,4
7,25	559,0	403,0	244,5	482,0	47,6	34,3	18,1
7,5	339,0	226,5	807,0	340,0	24,7	46,5	58,8
7,75	434,0	542,5	796,5	477,5	24,4	30,6	45,0
8,0	642,5	750,0	480,0	664,0	39,7	48,6	14,7
8,25	563,5	473,5	483,0	543,0	46,2	38,8	45,0
8,5	408,5	274,5	797,5	355,0	27,6	48,4	54,0
8,75	395,0	425,0	820,5	445,0	24,4	25,9	50,0
9,0	538,0	674,5	202,5	625,0	38,0	47,7	44,3
9,25	600,0	569,0	472,5	565,0	44,7	42,5	42,8
9,5	495,0	345,0	690,0	397,5	33,0	24,0	46,0
9,75	422,5	394,5	832,5	440,0	25,6	23,8	50,6
10,0	526,0	625,0	257,5	562,5	37,4	44,3	48,3

Tabelle 5b. Nicols ||.

d/mm	И	Θ	В	З	И %	Θ %	В %
0,00	1000,0	1000,0	1000,0	1000,0	33,3	33,4	33,3
0,25	600,0	590,0	523,0	600,0	35,0	34,4	30,6
0,5	40,0	40,0	15,0	20,0	42,1	42,1	15,8
0,75	264,0	307,0	536,0	294,0	23,9	27,7	48,4
1,0	924,0	950,5	995,5	937,5	32,2	33,1	34,7
1,25	819,5	787,5	616,5	805,0	36,9	35,4	27,7
1,5	191,5	125,0	20,0	100,0	56,9	37,2	5,9
1,75	127,0	136,0	377,0	156,0	19,8	21,2	59,0
2,0	736,0	828,0	983,5	788,5	28,9	32,5	38,6
2,25	925,0	895,0	645,0	910,0	37,5	36,3	26,2
2,5	395,0	270,0	40,0	305,0	56,0	38,3	5,7
2,75	80,0	60,0	325,0	94,5	17,2	12,9	69,9
3,0	492,5	641,5	967,0	625,0	28,4	30,5	46,1
3,25	890,0	943,5	666,5	900,0	35,6	37,7	26,7
3,5	595,0	435,0	50,0	495,0	55,1	40,3	4,6
3,75	155,0	50,0	282,5	124,0	31,8	10,3	57,9
4,0	325,0	462,5	946,0	427,5	18,7	26,7	54,6
4,25	785,0	920,0	720,0	840,0	32,4	37,9	29,7
4,5	741,5	630,0	97,5	600,0	50,5	42,9	6,6
4,75	305,0	162,5	247,5	222,5	42,7	22,7	34,6
5,0	254,0	342,0	916,0	311,0	16,8	22,6	60,6
5,25	632,5	810,0	740,0	737,5	29,0	37,1	33,9
5,5	735,0	720,0	111,0	730,0	47,6	45,4	7,0
5,75	435,0	270,0	237,5	327,5	46,2	28,6	25,2
6,0	260,0	250,0	877,5	277,0	18,7	18,0	63,3
6,25	505,0	700,0	795,0	593,0	25,3	35,0	39,7
6,5	720,0	772,5	180,0	720,0	43,0	46,2	10,8
6,75	547,5	380,0	222,5	430,0	47,7	33,0	19,3
7,0	320,0	235,0	855,0	295,0	22,7	16,6	60,7
7,25	441,0	597,0	788,5	518,0	24,1	32,7	43,2
7,5	661,0	773,5	193,0	690,0	40,7	47,5	11,8
7,75	566,0	457,5	203,5	522,5	46,2	37,3	16,5
8,0	387,5	250,0	820,0	339,0	26,6	17,1	56,3
8,25	436,5	526,5	817,0	457,0	24,5	29,6	45,9
8,5	591,5	728,5	202,5	645,0	38,9	47,8	13,3
8,75	605,0	575,0	179,5	585,0	44,5	42,3	13,2
9,0	462,0	325,5	797,5	375,0	29,1	20,5	50,4
9,25	400,0	431,0	828,0	435,0	24,1	26,0	49,9
9,5	505,0	685,0	310,0	602,5	33,7	45,6	20,7
9,75	577,5	608,5	167,5	590,0	42,7	44,9	12,4
10,0	474,0	375,0	742,5	437,5	29,8	23,6	46,6

ungen, wie sie hier zum ersten Male durchgeführt wurde, ist bemerkenswert, da die Folge der Newtonschen Normalfarben nur ungefähr sieben (bis neun) Ordnungen zu unterscheiden gestattet. Hier ist selbst bei zehn Ordnungen die Annäherung an das Weiß höherer Ordnung noch so gering, daß bei nochmals verdoppelter Dicke vermutlich noch immer deutlich unterscheidbare Farbtöne auftreten würden. Ferner ist auch ersichtlich, daß zwischen der Erscheinung bei gekreuzten und parallelen

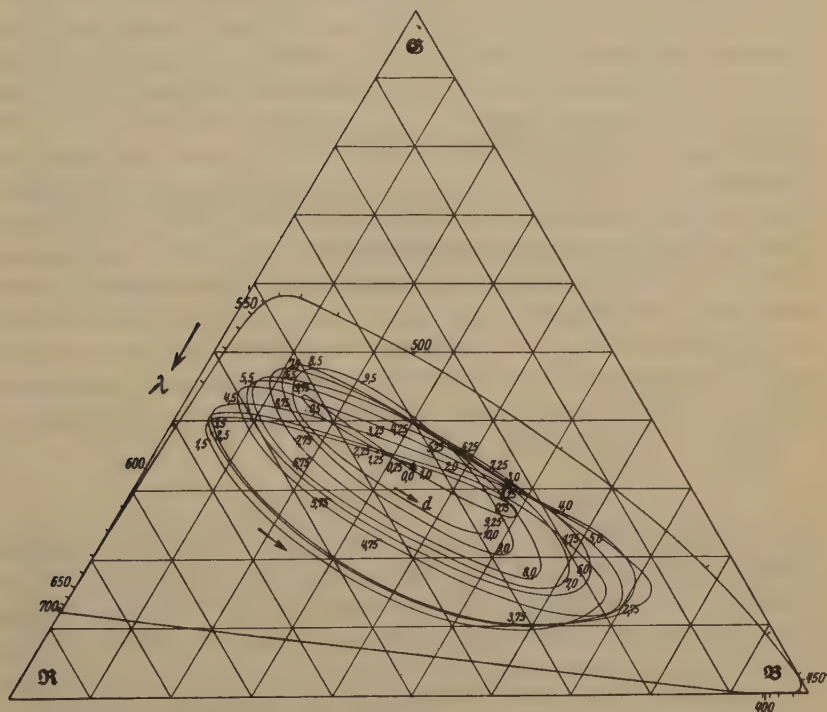
b) Nicols \parallel .

Fig. 3b. Erklärung siehe Fig. 3a.

Nicols kein wesentlicher qualitativer Unterschied besteht mit Ausnahme einer Verschiebung um eine halbe Ordnung. In beiden Fällen treten fast die gleichen Farbkurven auf, indem jeweils ungefähr zwischen zwei Ordnungen der einen Nicollage sich die zwischenliegende der anderen Nicollage einschmiegt.

Farben bei gekreuzten Nicols.

Betrachten wir die Farben an Hand der Dreiecksbilder im einzelnen, und fassen zunächst die Darstellung für gekreuzte Nicols ins Auge. (Fig. 3a.)

Bei der Dicke 0 mm erhalten wir rechnerisch einen Farbbort, der beinahe im Weißpunkt liegt, mit einem ganz schwachen Stich ins Blauviolett. Von hier an geht die Kurve in der ersten Ordnung nach einer geringfügigen Schleife zunächst fast geradlinig durch den Weißpunkt hindurch in Richtung auf reines Gelb, um dann im Gebiet recht gesättigter Farbtöne nach Rot hin umzubiegen und im fernerer Verlauf sehr reine Purpurtöne zu zeigen. In dieselbe Gegend (ungefähr $d = 1,1$ mm) fällt aber auch das erste Minimum der Helligkeit, so daß für das beobachtende Auge an Stelle von Purpur beinahe Schwarz erscheint. Bereits die zweite Ordnung führt nicht mehr genau durch den Weißpunkt, sondern erscheint ein wenig in Richtung auf Grün verschoben. Die Sättigung im Gelb ist noch etwa die gleiche geblieben, doch entspricht auch im Purpur der Verlauf einer leichten Grünverschiebung. Mit recht guter Regelmäßigkeit wiederholt sich dieser Vorgang durch fast alle berechneten Ordnungen hindurch, so daß deutlich ersichtlich wird, daß mehr und mehr das Weiß aus der Farbenfolge verschwindet und daß alle Töne des Farbkreises mit mehr und mehr gleichmäßiger Sättigung sich am Gesamtbilde beteiligen. Dies entspricht ganz dem vorhin über den Charakter der Brucitfarben gesagten. Es ist allerdings bemerkbar, daß etwa von der sechsten Ordnung ab die Umläufe der stets gleichsinnig gekrümmten Kurve allmählich enger werden, entsprechend einem ganz langsamen Annähern an höheres Weiß.

Farben bei parallelen Nicols.

Ganz das Gleiche ist über den Verlauf der Kurven bei parallelen Nicols zu sagen (Fig. 3b). Auch hier tritt in der ersten Ordnung nach dem Heraustreten der Kurve aus dem Weißpunkt ($d = 0$ mm) eine eigenartige Schleifenbildung auf, die in raschem Wechsel zu kräftigen gelben ($d = 0,5$ mm) und blauvioletten ($d = 0,75$ mm) Farbtönen führt, um dann von etwa $d = 1,0$ mm an in den normalen Kurvenverlauf einzumünden. In die Gegend der kräftigsten Gelbfarben der genannten Schleife fällt allerdings hier die dunkelste Stelle (praktisch Schwarz) der ersten Ordnung.

Bedeutung der Helligkeitswerte.

Überhaupt müssen bei solchen Betrachtungen im Farbdreieck stets auch die Helligkeitswerte mit berücksichtigt werden. Um dies zu ermöglichen, ist in Fig. 4a der Verlauf der Helligkeiten Φ längs eines Keils aus Kaliumlithiumsulfat dargestellt. Liest man die Ordinaten von unten nach oben, so zeigt die Kurve den Helligkeitsverlauf bei gekreuzten Nicols, vom oberen Rande aus gelesen denjenigen bei parallelen Nicols. Wie man sieht, erhält man hier ebenso wie bei den Newton'schen Farben

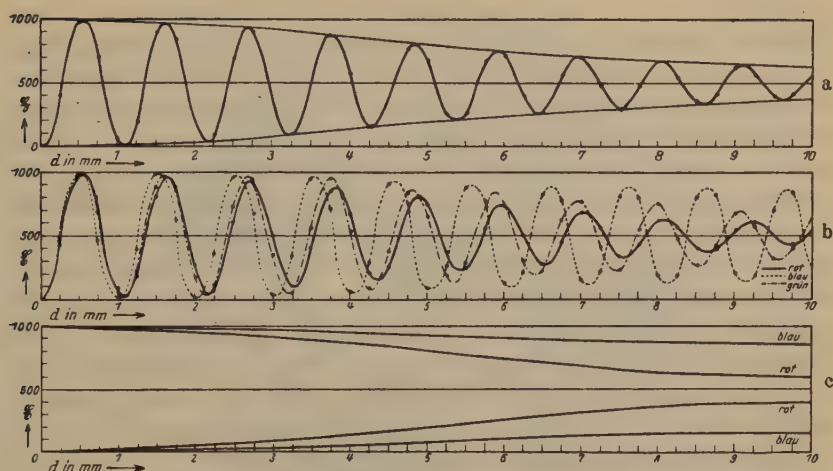


Fig. 4 a—c. Verlauf der Helligkeits- und Grundempfindungskurven sowie die einhüllenden Kurven für \mathfrak{R} und \mathfrak{B} am Keil von Kaliumlithiumsulfat.

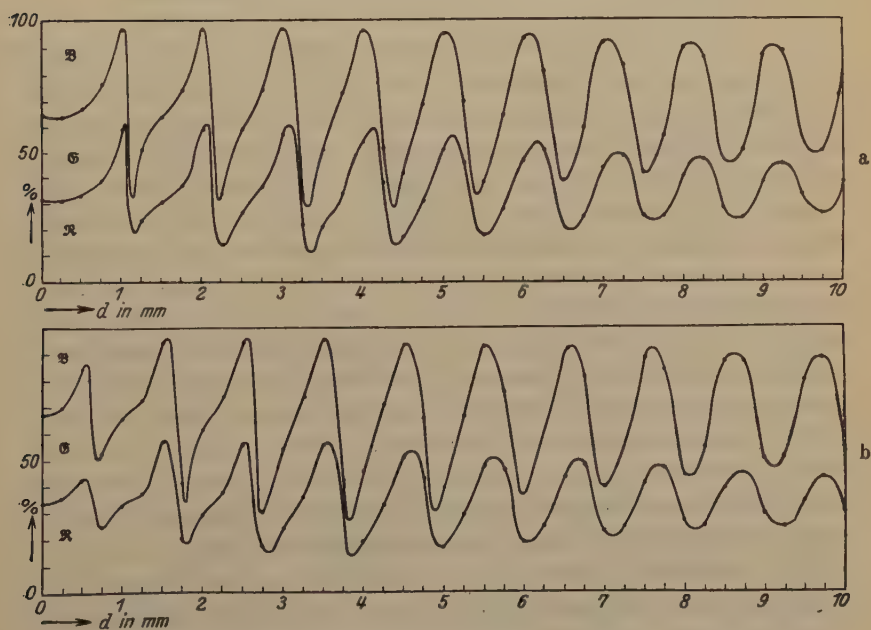


Fig. 5. Interferenzfarben bei Kaliumlithiumsulfat. a) Nicols +. b) Nicols ||.

(s. 40 S. 740) eine streng periodische Kurve, deren Amplituden, einer gewissen Dämpfung entsprechend, allmählich abnehmen; die »Dämpfungskonstante« ist in unserem Falle allerdings erheblich kleiner. Einen ganz entsprechenden Kurvenverlauf ergibt jede der drei Grundempfindungen, nach Tabelle 5 in der gleichen Weise graphisch dargestellt (Fig. 4 b). Es ist auch aus dieser Darstellungsart, wenigstens qualitativ, ganz gut das allmähliche Verschwinden des Weiß der ersten Ordnungen, das Abnehmen der Intensität in den Maximalstellen, das Zunehmen in den Minimalstellen, sowie das allmähliche Verschieben der drei anfänglich beinahe sich deckenden Kurven gegeneinander, entsprechend dem Auftreten relativ gesättigter Töne, zu erkennen. Bemerkenswert ist der Befund dieser Darstellungen, daß \mathcal{R} , \mathcal{G} und \mathcal{B} eine sehr starke Verschiedenheit des Abklingens zeigen; in Fig. 4 c sind für \mathcal{R} und \mathcal{B} die einhüllenden Kurvenzüge gezeichnet, aus denen dieser minder starke Dämpfungsgrad des Blau gegenüber dem Rot besonders deutlich ersichtlich wird.

In Fig. 5 a und b sind ferner noch die Prozentzahlen der Tabelle 5 a und b in rechtwinkligen Koordinaten (s. 40 S. 709) wiedergegeben. Auch diese merkwürdig gestalteten Kurven veranschaulichen eine deutlich ausgeprägte periodische Regelmäßigkeit und den verschiedenen Dämpfungsgrad von Blau und Rot.

3. Reproduktion der Farben.

Will man sich vom Aussehen der in Abschnitt C. 2. berechneten Farben eine reale Vorstellung machen, so ist als einfachstes Hilfsmittel, falls die Substanz selbst nicht zur Verfügung steht, eine Röschsche Scheibe¹⁾ für einen Farbenkreise! zu empfehlen. Eine solche wurde von S. Rösch auf Grund meiner Messungen (Tabelle 5 a) für die Farben zwischen + Nicols an Kaliumlithiumsulfat bereits berechnet und vorgeführt; eine schwarz-weiße Wiedergabe zeigt Fig. 6. Es sind dabei wie stets der Rechnung die Ostwaldschen Normenatlasfarben $5\text{ }pa = R$, $23\text{ }pa = G$ und $43\text{ }pa = B$ zugrunde gelegt, und die in Tabelle 6 hierfür angegebenen Zahlenwerte bezeichnen die jeweils zu verwendenden Mengen dieser Eichfarben als Sektorgrößen eines hundertteiligen Kreises, wobei die Orte gleicher Gangunterschiede wie bei einem Axenbild konzentrische Kreise bilden. Die Zahlen R , G , B haben für die benutzten reellen Eichfarben eine ganz analoge Bedeutung wie die Zahlen \mathcal{R} , \mathcal{G} , \mathcal{B} in Tabelle 5, die ihrerseits auf das Tripel der Grundempfindungsfarben bezogen sind.

Die so erhaltene Scheibe weist etwas mehr als drei Ordnungen auf. Die Dicke einer Platte nach (0001), die den Farben dieser Scheibe ent-

¹⁾ S. Rösch, Fortschr. d. Min. 18, 58. 1929.

Fig. 6. Farbscheibe für $KLiSO_4$. Nicols +.

Tabelle 6.

d (mm)	R	G	B	Schwarz
0,25	7,7	44,3	22,9	55,4
0,5	24,1	33,4	45,8	0
0,75	24,3	24,0	47,7	37,0
1,0	4,7	0,6	0	94,7
1,25	0,7	7,7	20,6	74,0
1,5	9,7	33,9	46,8	9,6
1,75	20,2	32,3	24,9	22,6
2,0	47,2	4,8	0	84,0
2,25	0	2,8	20,2	77,0
2,5	0	31,0	47,8	24,2
2,75	47,5	37,0	26,9	48,6
3,0	22,4	6,5	0	64,4
3,25	9,4	0	49,5	71,4
3,5	0	25,9	50,0	24,4
3,75	5,8	42,8	29,5	22,4
4,0	34,6	45,4	0	53,3

spricht, beträgt bei der gewöhnlichen Apertur von etwa 110° theoretisch 10,75 mm; praktisch müßte jedoch die Platte bei Beobachtung unter dem Mikroskop wesentlich dicker sein, da die Wirkungsgröße der Apertur, theoretisch berechnet für unendlich dünne Blättchen, durch Zwischenschalten so dicker Präparate praktisch stark herabgemindert wird.

D. Optische Bestimmungen bei erhöhter Temperatur.

1. Bestimmung der Lichtbrechung.

Wie bereits erwähnt, war von früheren Beobachtern festgestellt worden, daß die Doppelbrechung des Kaliumlithiumsulfats bei steigender Temperatur zunimmt. Diese Zunahme sollte in vorliegender Studie noch einer genaueren Untersuchung unterzogen werden. Um gleichzeitig die Änderung der Brechungsexponenten zu erhalten, wurde versucht, mit Hilfe der Prismenmethode zum Ziel zu gelangen. An mehreren Kristallen wurden Meßreihen durchgeführt bis 200°C , bei welcher Temperatur die Kristalle fast regelmäßig zersprangen. Es wurden quantitativ genügend exakte Ergebnisse nicht gewonnen. Mit Bestimmtheit ließen sich aus den gewonnenen Daten jedoch zwei Tatsachen entscheiden:

1. Die Lichtbrechung nimmt bis 200°C für alle Wellenlängen ab; bis zu dieser Temperatur beträgt die Abnahme ungefähr zwei Stellen der dritten Dezimale.
2. Die Doppelbrechung nimmt für alle Wellenlängen mit steigender Temperatur stark zu.

2. Bestimmung der Doppelbrechung.

Um die Doppelbrechung bei erhöhter Temperatur zu messen, wurde die Methode der spektralen Interferenzen passend abgeändert. Die Apparatur war ähnlich der anfangs geschilderten, nur wurde diesmal an Stelle des Monochromators ein Spektralapparat¹⁾ benutzt, mit dem die Interferenzstreifen sowohl direkt abgelesen als auch photographiert werden konnten. Das Photographieren erwies sich als sehr zweckmäßig, um eine Kontrolle für die abgelesenen Werte zu erhalten. Außerdem gestattete diese Methode an den Enden des Spektrums weiter vorzudringen. Für das kurzwellige Ende wurden orthochromatische, für das langwellige panchromatische Platten der Firma Perutz verwandt; auf diese Weise gelang es in den meisten Fällen, das Spektrum von 400 bis $710\text{ }\mu\mu$ aufzunehmen. Zur Erhitzung wurde ein kleiner elektrischer Ofen verwandt, der auf dem Tisch eines Winkelschen Mikroskopes befestigt war. Zur Messung der Temperatur wurde ein zuvor geeichtes Silber-Konstantan-Thermoelement in den Ofen eingeführt und die Lötstelle möglichst in die Nähe des Kristalls gebracht.

Da es infolge der Temperaturempfindlichkeit der Gipsoptik nicht ratsam war, bei den Messungen wie früher ein Gipsblättchen zur

1) Es war ein Zeißsches Handspektroskop mit Kamera und Wellenlängenteilung, das von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Herrn Dr. S. Rösch zur Verfügung gestellt war.

Vermehrung der Interferenzstreifen zu verwenden, und sich auch die Anwendung anderer Substanzen nicht empfahl, mußten die auftretenden Interferenzstreifen direkt beobachtet und ausgewertet werden. Nach der Gleichung $\lambda \cdot x = d(n_2 - n_1)$ ist die Anzahl der Streifen x abhängig von der Stärke der Doppelbrechung und der Dicke des Kristalls. Für die Messungen bis etwa 200° — darüber hinaus konnten Präparate von mehr als 2 mm Dicke nicht erhitzt werden, ohne zu zerspringen — wurden deshalb Kristalle mit einer Dicke von 5—9 mm in Richtung der Prismennormalen benutzt. All diese Präparate wiesen bei niedriger Temperatur im sichtbaren Spektrum stets nur einen Streifen auf (vgl. Fig. 4), selten war ganz an einem Ende des Spektrums noch ein zweiter schwach angedeutet; beim langsamen Erhitzen wandert der Streifen nach Rot hin, wobei gleichzeitig bzw. erst nach dem Verschwinden des ersten ein neuer Streifen im Violett erscheint usw., so daß man beim Erhitzen eine kontinuierliche Reihe von Interferenzstreifen beobachtet, deren Abstand mit zunehmender Temperatur sich infolge der Erhöhung der Doppelbrechung fortlaufend verringert. Da sich nach Gleichung (1) die Zahl x des bei gewöhnlicher Temperatur beobachteten Streifens berechnen läßt, erhält man die x -Werte für die folgenden Streifen durch einfaches Abzählen.

Aus einer großen Anzahl von Messungen an verschiedenen Kristallen wurden für jeden Kristall in einem Diagramm, in dem die Wellenlänge als Ordinate und die Temperatur als Abszisse aufgetragen waren, die gemessenen Interferenzstreifen eingetragen und die gleichen x -Werten entsprechenden Punkte miteinander verbunden. Die so erhaltenen Kurven für x verlaufen für niedrige Werte von x flach, nach Rot ein wenig ansteigend, mit zunehmenden x nimmt die Steilheit nach Rot zu, ähnlich dem in Fig. 4 wiedergegebenen Diagramm, bei dem als Ordinate die Dicke aufgetragen war. Aus diesen Kurven wurden nunmehr für die Wellenlängen 400, 450, . . . bis $700 \mu\mu$ aus den verschiedenen x nach der genannten Gleichung die jeweiligen Werte für die Doppelbrechung berechnet und für jede Wellenlänge gemeinsam in ein farbiges Diagramm eingetragen, bei dem $(n_2 - n_1)$ als Abszisse und die Temperatur als Ordinate benutzt war.

Aus diesen Werten, die nur eine geringe, mit der Temperatur zunehmende Streuung aufwiesen, ließen sich auf graphischem Wege unschwer die entsprechenden Mittelwertskurven finden; durch graphische Inter- und Extrapolation wurde aus jedem dieser sieben Schaubilder die Doppelbrechung von 0 bis 300° für je 60° Abstand gewonnen und so aufgezeichnet, daß als Abszisse die Wellenlänge und als Ordinate die Doppelbrechung genommen war (Fig. 7 z. T.). Es ergaben sich dabei Kurven, die entsprechend der Fig. 2 eine schwache Abnahme der Doppel-

brechung nach Violett hin anzeigen, welche Abnahme jedoch mit zunehmender Temperatur geringer wird.

Nunmehr mußte noch die Doppelbrechung von 300° bis zum Umwandlungspunkt bei 435° und womöglich noch darüber hinaus bestimmt werden. Zu diesem Zweck dienten Präparate von 0,3–2 mm Dicke, die sich ohne Schwierigkeit ziemlich schnell bis über den Umwandlungs-

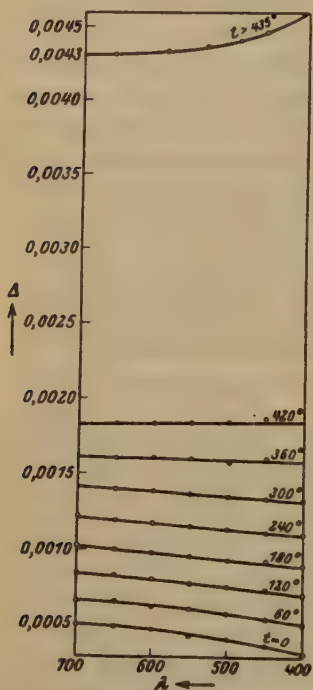


Fig. 7. Doppelbrechung Δ des $KLiSO_4$ bei verschiedenen Temperaturen.

einem dieser Werte, der nahe der vorher für dicke Kristalle bei 300° ermittelten Doppelbrechung lag, ließ sich ziemlich genau seine zugehörige Temperatur ermitteln. Wenn man als Umwandlungspunkt den Nackenschen Wert 435° C annahm und die Doppelbrechung für eine Temperatur ganz wenig unterhalb dieses Punktes berechnete, so war damit die Möglichkeit gegeben, durch graphische Interpolation für jede zwischen 300° und dem Umwandlungspunkt liegende Doppelbrechung die zugehörige Temperatur zu ermitteln. Dabei mußte jedoch angenommen werden, daß die fehlerhafte Angabe eine lineare Funktion der Temperatur

punkt erhitzen ließen, ohne beim Erhitzen oder Abkühlen zu zerspringen. Trotz der geringen Dicke wiesen die Kristalle bei hohen Temperaturen infolge der Zunahme der Doppelbrechung genügend viele Interferenzstreifen auf. Eine Erscheinung machte sich jedoch sehr störend bemerkbar: die Angaben des Thermoelementes wurden mit zunehmender Temperatur stets ungenauer und das Thermoelement gab die Temperaturen wegen der Unvollkommenheit der zur Verfügung stehenden Apparat ohne Ausnahme zu hoch an; denn der Kristall mußte zur Erzielung einer größeren Helligkeit auf das untere Fenster des Ofens gelegt werden, eine Stelle, an der naturgemäß eine niedrigere und weniger konstante Temperatur als in der Mitte des Ofens herrscht. Um die Doppelbrechung zwischen 300° und 435° trotzdem möglichst genau zu bestimmen, wurde aus den z -Werten eines besonders zuverlässig gemessenen Präparates bei verschiedenen Temperaturen die Doppelbrechung bestimmt und diese Werte in das Diagramm Fig. 7 eingetragen. Aus

ist, was nicht ganz den Tatsachen entspricht, doch dürfte der so begangene Fehler infolge der geringen Größe des interpolierten Gebietes nicht sehr erheblich sein. Von den auf diese Weise erhaltenen Werten wurden nunmehr die für 360° und 420° in das Diagramm Fig. 7 eingezeichnet, woraus ersichtlich ist, daß die Dispersion der Doppelbrechung nach Violett hin weiterhin geringer wird und bei 420° die Doppelbrechung im Violett bereits stärker ist als im roten Gebiet; die Stelle, an der die Dispersion der Doppelbrechung gerade $= 0$ ist, liegt ungefähr bei 390° , immer die Temperaturangabe Nackens für die Umwandlung als richtig vorausgesetzt.

Bestimmung der Doppelbrechung nach der Umwandlung.

Jetzt mußte noch bestimmt werden, welchen Wert die Doppelbrechung oberhalb des Umwandlungspunktes annimmt. Durch Vorversuche war festgestellt worden, daß sich die Zahl der Interferenzstreifen oberhalb 435° stark vermehrt, die Doppelbrechung somit unstetig heraufschnellt, daß sich aber die Lage der Streifen bei weiterem Erhitzen nicht merk-

bar verändert. Die Schwierigkeit in der Bestimmung lag lediglich darin, festzustellen, welcher Wert einem dieser Interferenzstreifen zukomme. Schließlich gelang es durch äußerst langsames Erhitzen in der Nähe des Umwandlungspunktes die Änderung so sehr zu verlangsamen, daß es

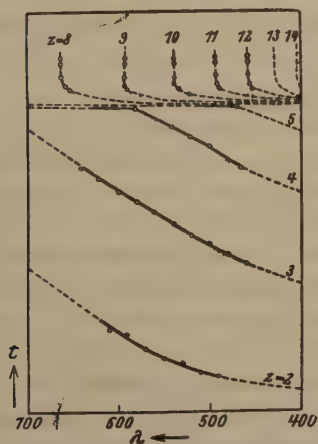


Fig. 8a. Verlauf der Interferenzstreifen beim Erhitzen.

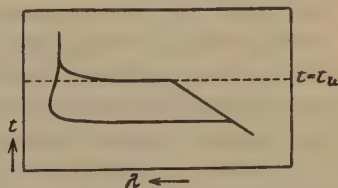


Fig. 8b. Schematischer Verlauf der Streifen beim Erhitzen und Abkühlen in der Nähe des Umwandlungspunktes.

möglich war, durch Abzählen der durch das Spektrum von Violett nach Rot wandernden Streifen den richtigen x -Wert zu bestimmen. Die Umwandlung geht derart vor sich, daß der im Spektrum zuvor sichtbare Streifen, der bei zunehmender Temperatur langsam auf das rote Ende des Spektrums zuwandert, plötzlich mit großer Geschwindigkeit nach Rot eilt und dort verschwindet, während gleichzeitig immer neue Streifen

in Violett auftauchen und mit gleicher Schnelligkeit durch das Spektrum laufen, bis schließlich die Geschwindigkeit wieder abnimmt und die zuletzt erschienenen Streifen im Spektrum stehen bleiben. Ist die Zahl des unterhalb des Umwandlungspunktes zuletzt sichtbaren Streifens bekannt, so braucht man nur die bei der Umwandlung weiterhin im Rot verschwindenden Streifen zu zählen, um den Absolutwert der neuen Streifen zu erhalten. In Fig. 8a, in der als Abszisse die Wellenlänge und als Ordinate die Temperatur genommen ist, sind die Werte für α eingetragen, wie sie bei einer der zur Auswertung benutzten Messungen gefunden wurden; die ausgezogenen Teile der Kurven geben den beobachteten Verlauf, die gestrichelten Teile der Kurven geben den beobachteten Verlauf, die gestrichelten ihre wahrscheinliche Fortsetzung an, die Zahlen bedeuten die Werte für α . Bei der Abkühlung vollzog sich der entgegengesetzte Vorgang, doch wurde stets beobachtet, daß zunächst die Streifen anstatt nach Violett ein wenig nach Rot hin, bei weiterem Abkühlen schnell nach Violett wandern, um dann in den normalen Kurvenverlauf einzumünden. In Fig. 8b ist dieser Vorgang schematisch dargestellt; die gestrichelte Horizontale stellt die Umwandlungstemperatur dar, die obere Kurve den Verlauf von α beim Erhitzen, die untere beim Abkühlen. Die hier dargestellte Erscheinung läßt sich als eine Hysteresis

Tabelle 7.

t	700	650	600	550	500	450	400
0°	520	495	471	435	415	372	325
	520	495	471	443	410	372	325
60	660	658	634	612	588	560	520
	660	653	630	610	588	555	520
120	842	831	805	780	761	750	710
	842	826	805	786	763	741	711
180	1023	1004	983	960	943	930	900
	1023	1004	981	961	942	920	900
240	1220	1194	1180	1160	1142	1120	1104
	1211	1196	1180	1160	1141	1123	1104
300	—	1401	1390	1378	1354	1340	1336
	1417	1402	1390	1373	1358	1340	1322
360	—	1610	1609	1605	1580	1610	—
	1611	1610	1609	1604	1600	1595	1590
420	—	1833	1840	1845	1844	1870	—
	1830	1833	1840	1844	1847	1850	1853
435	—	—	—	—	—	—	—
	—	4311	4323	4351	4401	4480	—

denken, wie dies inzwischen durch W. Schmidt und E. Baier (Z. Krist. 68, 477) für andere Substanzen ausführlich dargelegt wurde. Nachdem auf diese Weise die Werte für α ermittelt waren, wurde aus der für die Streifen abgelesenen Wellenlänge die Doppelbrechung nach der bekannten Gleichung berechnet. Die so erhaltenen Werte sieht man in das Diagramm Fig. 7 eingetragen, so daß dieses für je 60° Abstand die Doppelbrechung von 0° — 420° sowie bei 435° nach der Umwandlung zeigt. Man sieht gut die äußerst starke Zunahme der Doppelbrechung, die von 0° — 435° auf das Fünffache ihres ursprünglichen Wertes ansteigt und sich bei der Umwandlung noch einmal verdoppelt, so daß die Doppelbrechung für eine mittlere Wellenlänge oberhalb 435° zirka zehnmal so groß ist wie bei 0° . In der vorstehenden Tabelle (7) sind die der Fig. 7 zugrunde liegenden gemessenen Doppelbrechungswerte in der ersten, die aus dem Diagramm nachher graphisch interpolierten in der zweiten horizontalen Reihe aufgeführt, wobei die Werte für $(n_2 - n_1)$ mit 10^6 multipliziert wurden.

3. Berechnung der Zahlen N bzw. $1/N$.

Bei Betrachtung der Fig. 7, die deutlich erkennen läßt, wie sich bei zunehmender Temperatur der Charakter der Doppelbrechung ändert, lag es sehr nahe, auch die dadurch bedingte Änderung der Zahl N (vgl. Abschn. C 4) zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden aus den Doppelbrechungskurven der Fig. 7 die Werte für N berechnet und in ein Diagramm eingetragen (Fig. 9) in dem als Abszisse die Temperatur und als Ordinate die Zahlenwerte von N genommen waren. Beim Verbinden der so eingezeichneten Punkte, die noch durch den für 24° berechneten Wert ergänzt wurden, ergab sich, daß mit zunehmender Temperatur die Zahl N erst langsam, dann immer schneller kleiner wird und bei zirka 390° den Wert $-\infty$ erreicht, bei weiterem Erhitzen fällt der Wert sehr schnell von $+\infty$ bis zirka $+120$, in dieser Gegend liegt der Umwandlungspunkt, an dem die Kurve senkrecht abstürzt bis auf $N = +89$ und dann in veränderter Richtung horizontal weiterläuft. In Fig. 9 sind die beobachteten Teile der Kurve ausgezogen, die vermuteten gestrichelt, die langgestrichelte Vertikale kennzeichnet die Stelle für $N = \pm \infty$.

Die Dispersion der Doppelbrechung ist gegeben durch den Wert $1/N$, (von Ehringhaus, um bequemere Zahlenwerte zu erhalten, reziprok verwandt); die Genauigkeit der Angaben von N und $1/N$ steht naturgemäß ebenfalls im reziproken Verhältnis. Deshalb soll auch der Wert von $1/N$ berechnet und in das Diagramm Fig. 10 eingetragen werden. Man sieht daraus, daß die Kurve von $-0,2$ erst schnell, dann lang-

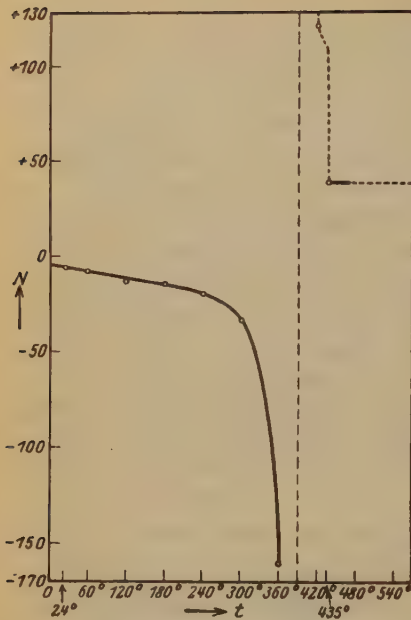


Fig. 9. Verlauf von N bei steigender Temperatur.

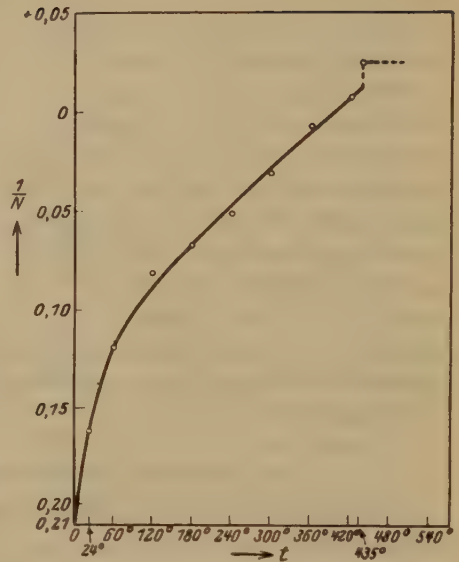


Fig. 10. Verlauf von $1/N$ bei steigender Temperatur.

samer ansteigt, bei 390° geht sie durch Null und steigt dann an bis zirka $+0,04$, hier erfolgt die Umwandlung, die Kurve reißt ab und geht von $+0,025$ in veränderter Richtung horizontal weiter.

Die für N und $1/N$ gemessenen und interpolierten Werte sind in den Tabellen 8 und 9 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Temp.	gemessen	interpol.
0°	— 4,78	— 4,78
24	— 6,18	— 6,18
60	— 8,40	— 8,10
120	— 12,24	— 11,40
180	— 15,06	— 13,06
240	— 19,62	— 19,62
300	— 33,02	— 33,02
360	— 160,80	— 160,80
420	+ 122,67	+ 122,67
435	+ 39,36	+ 39,36

Tabelle 9.

Temp.	gemessen	interpol.
0°	— 0,2094	— 0,2094
24	— 0,1619	— 0,1619
60	— 0,1190	— 0,1190
120	— 0,0817	— 0,0882
180	— 0,0664	— 0,0664
240	— 0,0510	— 0,0470
300	— 0,0303	— 0,0280
360	— 0,0062	— 0,0092
420	+ 0,0081	+ 0,0081
435	+ 0,0254	+ 0,0254

Aus dem Verlauf der Kurve für N läßt sich erkennen, wie sich mit steigender Temperatur der Charakter der Interferenzfarben ändert. Die zunächst unternormalen Farben nähern sich mit zunehmender Temperatur mehr und mehr den normalen Farben; bei zirka 300° sind dieselben praktisch erreicht, da nach Ehringhaus für alle N -Werte über ± 34 die Farben als normale empfunden werden. Bei weiterhin steigender Temperatur verändert sich der Charakter der Farben nicht mehr trotz der starken Veränderung, die N erleidet, auch oberhalb des Umwandlungspunktes bleiben die Farben normal, doch nähern sie sich nunmehr schon den übernormalen Farben.

E. Zusammenfassung.

Es wurden die optischen Konstanten für Kaliumlithiumsulfat bestimmt. Die Brechungsquotienten bewegen sich zwischen 1,4697 und 1,4798. Die Doppelbrechung wurde nach der Methode der spektralen Interferenzen bestimmt. Sie beträgt bei $400\ \mu\mu$ 0,000400, bei $700\ \mu\mu$ 0,000567¹⁾, also ungefähr ein Zwanzigstel des Doppelbrechungswertes für Quarz. Die Zahl N berechnet sich zu $-6,18$. Die deutlich unternormalen Farben, die dem Typus der Brucitfarben angehören, wurden für zirka 40 Ordnungen berechnet und diagrammatisch dargestellt, sowie die Möglichkeit ihrer Wiedergabe mit Hilfe einer Farbenscheibe erläutert. Die Veränderung der optischen Konstanten mit der Temperatursteigerung wurde untersucht. Dabei ergab sich, daß die Doppelbrechung von 0° bis 435° für eine mittlere Wellenlänge auf das Fünffache des ursprünglichen Wertes ansteigt und sich dann bei der Umwandlung noch einmal verdoppelt. Entsprechend einer starken Änderung, die die Zahl N bei der Temperaturerhöhung erleidet, indem der Wert für N immer kleiner wird und von zirka 390° an sein Vorzeichen wechselt, gleichen sich die zunächst unternormalen Farben allmählich den normalen an, bei 390° sind sie normal. Eine weitere Temperaturerhöhung ändert den Charakter der Farben sehr wenig. Sie nähern sich nach der Umwandlung schwach übernormalen Farben.

Leipzig, den 6. November 1928.

Literaturangabe:

1. Bradley, Phil. Mag. **49**, 4225.
2. A. Ehringhaus, N. J. Min. 1917, B.-Bd. **41**, 342.
3. A. Ehringhaus, N. J. Min. 1920, B.-Bd. **43**, 557.
4. P. Groth, Chem. Kristallogr. Leipzig 1908. 2. Teil, 348, 329.
5. A. Johnsen, N. J. Min. 1907, B.-Bd. **23**, 286.

1) Soweit mir bekannt ist, ist das die kleinste bisher gemessene Doppelbrechung.

6. R. Nacken, N. J. Min. 4907, B.-Bd. 24, 42.
7. C. F. Rammelsberg, Pogg. Ann. 128, 343. 4866.
8. C. F. Rammelsberg, Handb. d. Phys. Chem. Leipzig 1881, 407.
9. I. W. Retgers, Z. phys. Chem. 8, 60.
10. S. W. Rösch, Z. Krist. 65, 680. 1927.
11. S. W. Rösch, Fortschr. d. Min. 13, 73. 1929.
12. A. Scacchi, Atti Accad. Napoli 3, No. 27, 34. 1867.
13. J. Schabus, Best. d. Kristallgest. im chem. Labor. erz. Prod. Preisschr. Wien 1855, 45.
14. Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. Phys. IV, 50, 283.
15. von Seherr-Thoss, Tagebl. d. 47. Vers. d. Naturforscher und Ärzte, Breslau 1874, 54.
16. H. Traube, N. J. Min. 1892, Bd. 2, 38.
17. H. Traube, N. J. Min. 1894, Bd. 1, 174.
18. Chr. Winter, Z. phys. Chem. 52, 200.
19. G. von Wulff, Z. f. Krist. 17, 595. 1890.
20. G. von Wulff, Z. f. Krist. 21, 255. 1893.
21. G. Wyrouboff, Bull. soc. fr. min. 3, 498. 1880.
22. G. Wyrouboff, Bull. soc. fr. min. 5, 36. 1882.
23. G. Wyrouboff, Bull. soc. fr. min. 13, 224. 1890.

Eingegangen 7. Mai 1929.

XI. Über Kristallstruktur. III.¹⁾

Von

A. Nold in Diez.

(Mit 14 Textfiguren.)

Auf den homogenen 6-Ring mit $\sphericalangle 65^\circ$, bei dem die Rotationsachsen ein ebenes reguläres Sechseck bilden, und seinen Ausbau zu dem Raumsystem wies die einfachste Raumgruppierung aus 20 Elementarbausteinen mit rhomboedrisch-hemiedrischer Symmetrie (Fig. 1) hin. Es

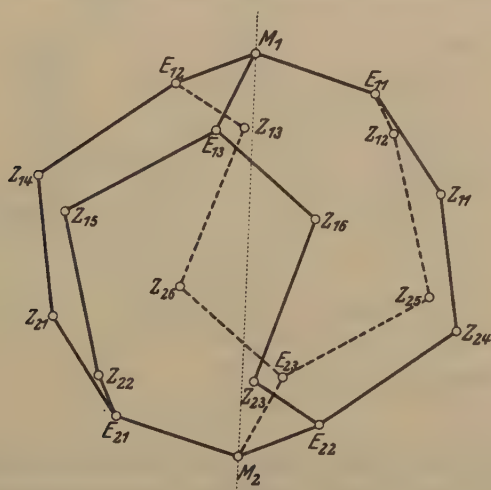


Fig. 1.

mag daher hier die Beziehung dieser einfachsten Raumgruppierung aus 20 Elementarbausteinen, die in der Folge kurz die rhomboedrisch-hemiedrische 20er Raumgruppierung genannt sei, zu dem aus dem homogenen 6-Ring mit $\sphericalangle 65^\circ$ mit ebenen Rotationsachsen-Sechseck abgeleiteten rhomboedrisch-hemiedrischen Struktursystem etwas näher erörtert werden.

Rein mechanisch ähnlich der ebenfalls rein mechanischen Zerlegung des aus dem Diamantstruktursystem herausgeschnittenen einfachsten Raumtetraeders, aus 10 Elementarbausteinen bestehend (Z. Krist. 48, 323), läßt

1) Vgl. Über Kristallstruktur d. Zeitschr. 69, 427; 62, 427.

sich die rhomboedrisch-hemiedrische 20er Raumgruppierung in der Veranschaulichung der Fig. 2, d. i. in

- a) ein Mittelstück, auch Zwischenstück, bestehend aus zwölf zu je sechs in halbregelmäßigen Sechsecken in zwei parallelen Ebenen liegenden Elementarbausteinen, bezeichnet mit Z und Indizes und
- b) zwei sich gegenüberstehenden, mit ihrer Öffnung einander zugekehrten, aus je vier Elementarbausteinen bestehenden »Hauben«, die in ihrer Ebene gegeneinander um 60° verdreht sind, zerlegt denken.

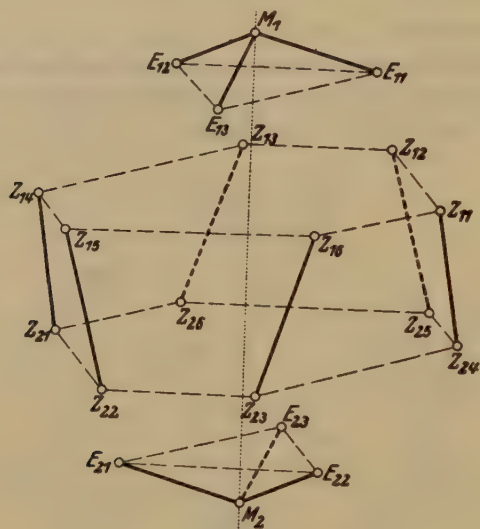


Fig. 2.

Die einzelne Haube stellt alsdann die Elementarbaustein kombination dar, die zur Ableitung des hypothetischen Kraft richtungsschnittwinkels von 65° diente, ist somit nicht nur das Ringglied, das Ringelement des homogenen 6-Rings mit $\angle 65^\circ$, sondern auch die elementare Einheit der durch wiederholten und bis ins Unendliche fortgesetzten Ringschluß entstandenen Ringebene des $\angle 65^\circ$. Die Ringebene des Ringes mit 65° ist die Ebene der Hauben der rhomboedrisch-hemiedrischen 20er Raumgruppierung. Die Mittelbausteine der Haube sind die M -Bausteine, die restlichen Haubenbausteine die E -Bausteine der Ringebene mit $\angle 65^\circ$ bzw. der Haubenebene.

In dem Raumsystem des 6-Ringes mit $\angle 65^\circ$, entstanden durch parallele Schichtung von Ringebenen im Abstand der vierten Tetraeder richtung der M -Bausteine, kamen die Ringglieder, mit ihren Öffnungen

einander zugekehrt, in ihren Ebenen um 60° gegeneinander verdreht, ohne irgendwie gebunden, frei diametral gegenüber zu stehen; in genau derselben Art und Weise stehen die Hauben an sich in der rhomboedrisch-hemiedrischen 20er Raumgruppierung sich gegenüber, in dieser Stellung aber festgehalten durch Krafrichtungen der Einzelbausteine des Mittelstücks.

Anstatt nun die Schichtung von Ring- bzw. Haubenebenen nach der vierten Tetraederrichtung der *M*-Bausteine vorzunehmen, läßt sich die Schichtung nach der entgegengesetzten Richtung durch Kraftbetätigung der einzelnen Elementarbausteine des Mittelstücks, die dann die *E*-Bausteine der Hauben binden, bewerkstelligen. Die Schichtung ist umgekehrt. Diese Umkehrung der Schichtung ändert aber nichts an dem Symmetrie-

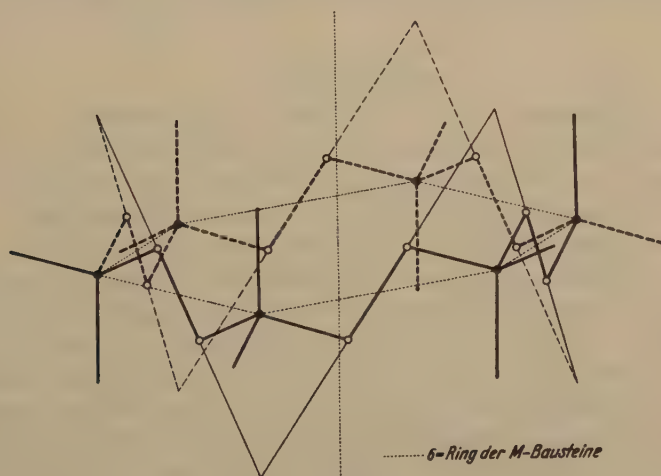


Fig. 3.

charakter des Systems, da das Zwischenstück für sich genommen die rhomboedrisch-hemiedrische Symmetrie zeigt; geändert wird die Dimension der Schichtung, der Abstand benachbarter Haubenebenen. Die dimensionale Verschiedenheit der Schichtung der Haubenebenen bedingt andere Dimensionen und findet in einer Veränderung des Verhältnisses:

$$\frac{\text{Abstand der Ebenen}}{\text{Verschiebung der Ebenen}}$$

ihren Ausdruck.

Bei Zugrundelegung der auf die zeichnerische Orientierung der rhomboedrisch-hemiedrischen 20er Raumgruppierung der Fig. 4 abgestimmten Zeichnung für den homogenen 6-Ring mit $\angle 65^\circ$, bei dem die Rotationsachsen ein ebenes reguläres Sechseck bilden, Fig. 3, erhält man Fig. 4

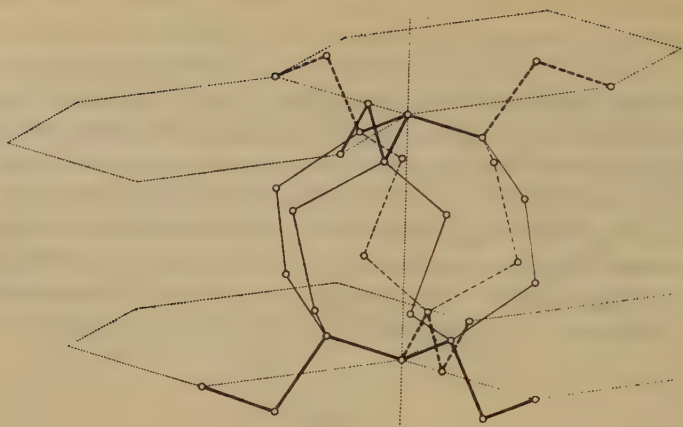


Fig. 4.

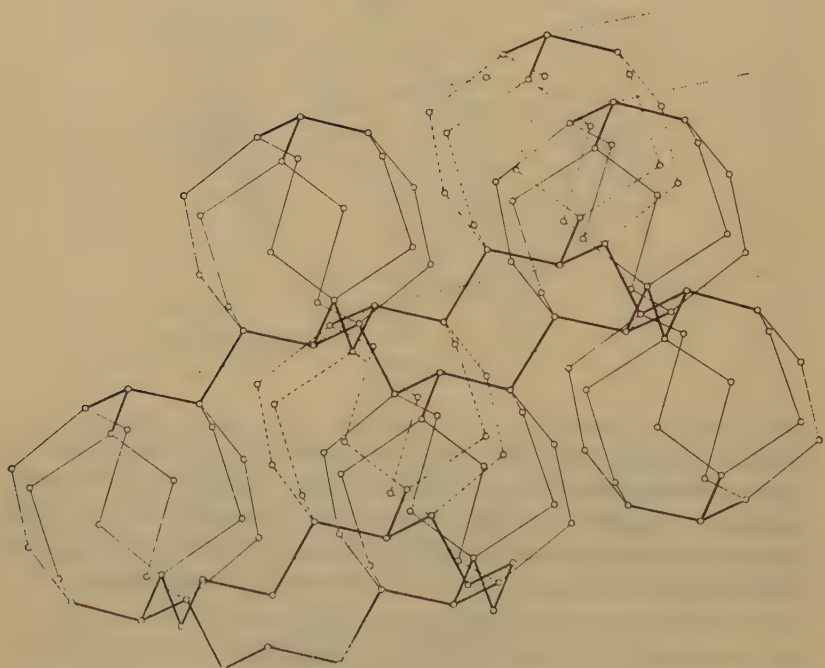


Fig. 5.

als Anfang und Fig. 5 als Fortführung eines bis ins Unendliche fortsetzbaren Struktursystems, in dem die rhomboedrisch-hemiedrische 20er Raumgruppierung die strukturelle Einheit ist.

Unter Ausschaltung irgendwelcher Kraftbetätigung stellt das System eine Punktanordnung nach parallelen Ebenen dar. Zwischen je zwei Ringebenen mit $\angle 65^\circ$, d. s. Haubenebenen, ist das Zwischenstück der rhomboedrisch-hemiedrischen 20er Raumgruppierung gelagert und in dem Raumsystem bilden diese Zwischenstücke eine Schar paralleler, mit Punkten besetzter Ebenen, die durch Bindungen die Lage der Ring- bzw. Haubenebenen bedingen.

Der strukturelle Aufbau des Systems ermöglicht eine Berechnung der einzelnen Stücke. Bei dieser Stückberechnung kann man sich auf die strukturelle Einheit des Systems, die rhomboedrisch-hemiedrische 20er Raumgruppierung, und bei dieser weiter auf das Zwischenstück allein beschränken, da die Hauben und der homogene 6-Ring mit $\angle 65^\circ$ dieselben Werte haben.

Berechnung der rhomboedrisch-hemiedrischen 20er Raumgruppierung.

Die rhomboedrisch-hemiedrische 20er Raumgruppierung stellt strukturell eine räumliche Verkettung von homogenen 8-Ringen mit $\angle 109^\circ$ mit Hilfe der Tetraederkraftrichtungen der Einzelbausteine dar. Für die Berechnung geeigneter und rascher zum Ziele führend ist die Zerlegung durch die im Mittelpunkt der Achse $M_1 M_2$ senkrechte Ebene in zwei Hälften; die obere Hälfte umfaßt den Einzelbaustein M_1 und um diesen räumlich-symmetrisch gelagert $E_{11} E_{12} E_{13}$ und Z_{1-6} ; die untere Hälfte besteht aus dem Einzelbausteine M_2 und um diesen räumlich-symmetrisch gelagert $E_{21} E_{22} E_{23}$ und Z_{21-6} . Beide Hälften sind kongruent und in der 20er Raumgruppierung mit ihren konvexen Seiten gegeneinander und in ihren Ebenen gegeneinander um 60° verdreht (in symmetriezentraler gegenseitiger Lage) vermittelt Tetraederkraftrichtungen der Z -Bausteine einer jeden Hälfte gebunden. In einer Hälfte (Fig. 6) bilden die Bausteine $E_{11} E_{12} E_{13} Z_{1-6}$ bei Verlängerung der gebundenen Krafrichtungen bis zum Schnittpunkt S einen ineinandergerückten heterogenen 6-Ring $3 \times 109^\circ/34^\circ$; der Krafrichtungsschnittwinkel von 109° liegt bei den Bausteinen $E_{11} E_{12} E_{13}$; der Krafrichtungsschnittwinkel von 34° liegt im Schnittpunkt der Verlängerungen. Mit dem Baustein M_1 entstehen plane, aber an einer Seite offene Fünfecke, z. B. $M_1 E_{11} E_{13} Z_{11} Z_{16}$.

Für den heterogenen 6-Ring $3 \times 109^\circ/34^\circ$ (Z. Krist. 41, 566) fanden wir die Rotationswinkel für $34^\circ \cos = -\frac{1}{3}\sqrt{6}$ und für $109^\circ \cos = +\frac{1}{3}\sqrt{6}$. Diese Werte gelten auch für den ineinandergerückten Ring der Fig. 6 und besagen, daß die Ebene der Schenkel des $\angle 34^\circ$ gegen die Rotationsachsenebene unter dem Winkel $\cos = -\frac{1}{3}\sqrt{6}$ und die Ebene

der Schenkel des $\angle 109^\circ$ gegen die Rotationsachsenebene unter einem Winkel $\cos = +\frac{1}{3}\sqrt{6}$ geneigt ist. Die Rotationsachsenebene ist parallel der Ebene des halbregelmäßigen Sechsecks der Punkte Z_{1-6} , dessen Mittelpunkt mit O bezeichnet ist. Auf die Fig. 6 übertragen heißt das: Die durch die Punkte $Z_{15}E_{13}Z_{16}$ bestimmte Ebene ist gegen die durch die Punkte Z_{1-6} bestimmte Ebene in einem Winkel geneigt, dessen $\cos = \frac{1}{3}\sqrt{6}$, und dessen $\sin = \frac{5}{3}\sqrt{3}$ ist, m. a. W.: Der Winkel $E_{13}L_1O$ ist $\arccos \frac{1}{3}\sqrt{6}$, bzw. $\arcsin = \frac{5}{3}\sqrt{3}$. Dann ist der Abstand des Punktes E_{13} und somit auch der Abstand der durch ihn gehenden, der Ebene der halbregelmäßigen Sechsecke der Z -Punkte parallelen Ebene von letzterer selbst gleich $E_{13}L_1 \cdot \sin$ des Neigungswinkels $E_{13}L_1O$; der Abstand der beiden parallelen, mit halbregelmäßigen Sechsecken besetzten

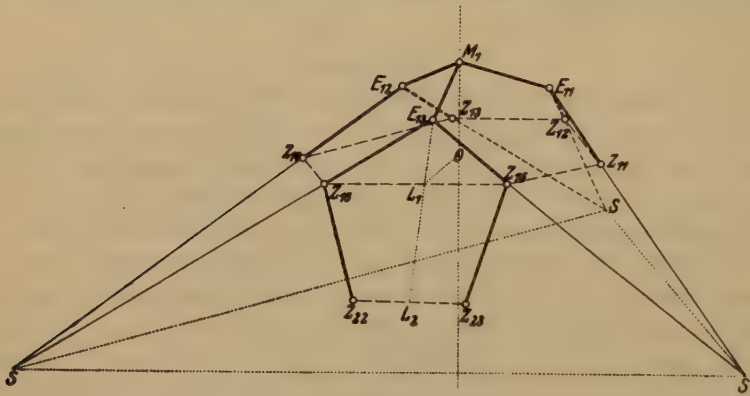


Fig. 6.

Punkte, d. s. die durch die Punkte Z_{1-6} und die Punkte Z_{21-6} bestimmten Ebenen, ist $L_1L_2 \cdot \sin$ des Neigungswinkels $E_{13}L_1O$. Elementare Ableitungen ergeben nun für das offene Fünfeck $E_{13}Z_{15}Z_{16}Z_{22}Z_{23}$, das kongruent dem Fünfeck $M_1E_{11}E_{13}Z_{11}Z_{16}$ ist, folgende Werte:

- $E_{13}L_1 = 4$;
- $L_1L_2 = \frac{5}{3}$;
- $Z_{15}Z_{16} = 2\sqrt{2}$, d. i. die größere Seite des halbregelmäßigen Sechsecks der Z -Punkte;
- $Z_{22}Z_{23} = \frac{4}{3}\sqrt{2}$, d. i. die kleinere Seite des halbregelmäßigen Sechsecks der Z -Punkte;

und es ist:

- $E_{13} \cdot L_1 \cdot \sin$ des Neigungswinkels $E_{13}L_1O = 4 \cdot \frac{5}{3} \cdot \sqrt{3} = \frac{20}{3}\sqrt{3}$, d. i. der Abstand der Ebene $E_{11}E_{12}E_{13}$ von der Ebene der Punkte Z_{1-6} ;
- $L_1L_2 \cdot \sin$ des Neigungswinkels $E_{13}L_1O = \frac{5}{3} \cdot \frac{5}{3} \cdot \sqrt{3} = \frac{25}{9}\sqrt{3}$, d. i. der Abstand der Ebene der Punkte Z_{1-6} von der Ebene der Punkte Z_{21-6} .

Die Ausschaltung irgendwelcher Kraftbetätigung führt zur Punktanordnung in parallelen Ebenen zunächst in beiden Hälften und bei Vereinigung der beiden Hälften zur 20er Raumgruppierung zur Punktanordnung in parallelen Ebenen in der Raumgruppierung selbst.

Die Errechnung irgendwelcher Verhältniszahlen für die Raumgruppierung scheidet im Rahmen dieser Entwicklung aus, da es sich in der

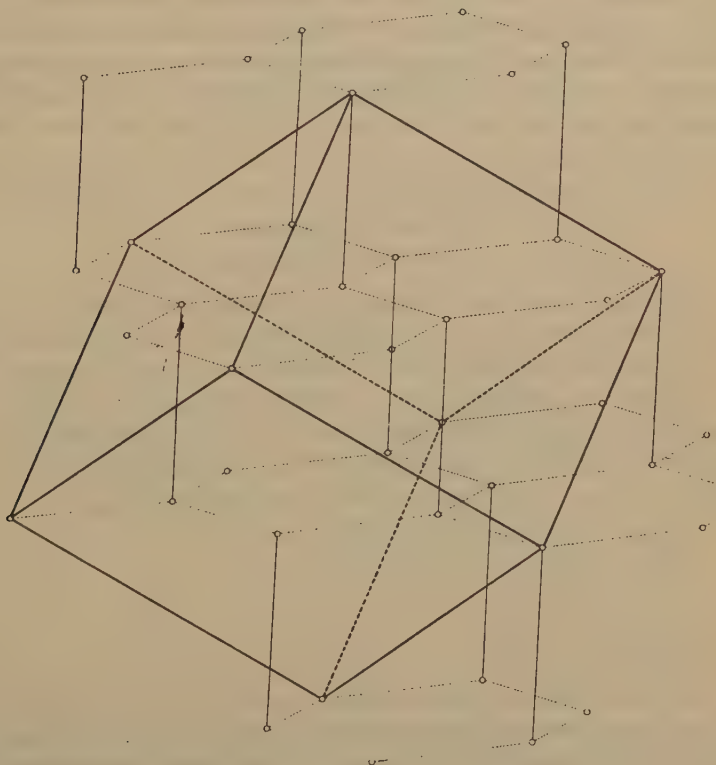


Fig. 7.

20er Raumgruppierung um eine in sich abgeschlossene Gruppierung und um kein System, vielmehr um den Baustein eines Systems handelt.

Bei Ausschaltung irgendwelcher Kraftbetätigung stellt das System selbst eine zwischen Haubenpunktebenen, d. i. Ringebene des homogenen 6-Rings mit $\angle 65^\circ$, und Ebenenschar der Z-Punkte abwechselnde Anordnung (Schichtung) von Punktebenen dar, wobei die Haubenpunktebenen gegeneinander um 60° verdreht, oder, was dasselbe ist, um die Seite des homogenen 6-Rings mit $\angle 65^\circ = \sqrt{49}$ verschoben ist. Das

System wird lediglich durch die Haubenmittelpunkte, d. s. die M -Punkte, gebildet, deren Raumlage durch die eigentümliche Verkettung mit den E - und Z -Bausteinen bestimmt wird. Zeichnerisch erhält man Fig. 7, in der der Übersichtlichkeit wegen die E - und Z -Punkte der elementaren Einheit unterdrückt sind und letztere durch die Achse $M_1 M_2$ streckenmäßig angedeutet ist.

In Analogie mit dem System des homogenen 6-Ringes mit $\angle 65^\circ$ stellen die Punkte zwei ineinandergestellte kongruente Systeme dar, deren Einheit das Rhomboeder ist; durch Verschiebung um die Seite des hypothetischen regulären 6-Ringes mit $\angle 65^\circ$ geht das eine in das andere System über, so daß das Raumsystem als ein flächenzentriertes rhomboedrisches System aufzufassen ist. Fig. 7.

Bei Errechnung des als Parameter angesprochenen Verhältnisses

$$\frac{\text{Abstand der Ebenen}}{\text{Verschiebung der Ebenen}}$$

treten zu den für die Ringebene des hypothetischen 6-Ringes mit $\angle 65^\circ$, d. i. die Haubenpunktebene, ermittelten Werte von 0,04445 und 0,30905 noch die durch das Einfügen der Ebenenschar des Zwischenstücks mit dem Abstand der Ebenen in der Ebenenschar unter sich $= \frac{2}{3} \cdot \sqrt{3}$ und dem Abstand der Ebenenschar als solche von den Ebenenscharen der Haubenpunktebene $= \frac{5}{3} \cdot \sqrt{3}$ bedingten Werte bei gleichbleibender Verschiebung hinzu. Diese beiden Verhältniswerte sind:

$$a) \frac{\frac{5}{3} \cdot \sqrt{3}}{\sqrt{49}} = \frac{5}{9 \cdot 49} \cdot \sqrt{57} = 0,22075$$

$$b) \frac{\frac{2}{3} \cdot \sqrt{3}}{\sqrt{49}} = \frac{25}{3 \cdot 9 \cdot 49} \cdot \sqrt{57} = \frac{25}{3} \cdot 0,04445 = 0,3679.$$

Wie in struktureller Hinsicht das System durch eine Anzahl von Winkeln mittels deren Funktionen bestimmt wird, so wird es bei Ausschaltung von irgendwelcher Kraftbetätigung durch eine Anzahl Parameter bestimmt.

In dem System betätigen sich in bezug auf den Einzelelementarbaustein wieder lediglich die Tetraederkraftrichtungen; hinsichtlich der gegenseitigen Lage benachbarter Elementarbausteine aber ist festzustellen:

- a) In der Ring- resp. Haubenebene haben benachbart gebundene Elementarbausteine entweder die symmetriezentrale oder die symmetrieebene gegenseitige Lage;
- b) in der Ebenenschar der Z -Bausteine haben diese der einen Ebene zu den mit ihnen durch die Tetraederkraftrichtungen gebundenen Z -Bausteine der zweiten Ebene weder die eine noch die andere

dieser beiden ausgezeichneten gegenseitigen Lagen, vielmehr sind die gebundenen *Z*-Bausteine etwas gegeneinander verdreht. Die Größe dieser Verdrehung läßt sich aus dem der rhomboedrisch-hemiedrischen 20er Raumgruppierung zugrunde liegenden 8-Ring errechnen;

- c) die durch Tetraederkraftrichtungen gebundenen *E*- und *Z*-Bausteine haben dann wieder die symmetrieebene gegenseitige Lage.

Daraus geht hervor, daß dem Einzelbaustein, obwohl sich nur Tetraederkraftrichtungen betätigen, streng genommen nur bei Ausschaltung des Moments der gegenseitigen Lage dieselbe Funktion zugeschrieben

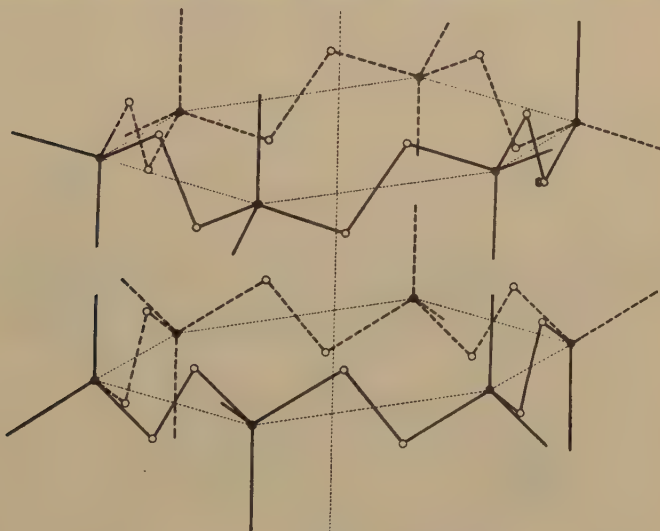


Fig. 8.

und nur dann das System als homogen angesprochen werden kann. Als homogenes System würde es bei dem Tetraeder als Einzelbaustein ein zweites Struktursystem für Graphit darstellen mit den vier Parametern: 0,04445, 0,2207, 0,30906, 0,3679. Zum Vergleich seien die beiden experimentellen Parameterwerte 0,31 und 0,37 angefügt.

Mißt man aber dem Moment der gegenseitigen Lage benachbarter Bausteine eine größere, nicht zu vernachlässigende Bedeutung bei, dann sind in dem System den einzelnen Elementarbausteinen verschiedene Funktionen zuzuschreiben, die einzelnen Elementarbausteine als untereinander verschieden, als verschiedenartig, aufzufassen. Diese Differenzierung der Elementarbausteine geht aber nicht so weit, daß jeder Einzelbaustein von allen anderen verschiedenartig ist, sondern nur so weit, daß anzahlen-

mäßig die Bausteine unter sich gleichartig sind und diese anzahlenmäßig unter sich gleichartigen Bausteine in einem bestimmbar und bestimmten Verhältnis stehen, das an das Verhältnis der verschiedenen Atome in einer chemischen Verbindung erinnert.

Wenn die Differenzierung der einzelnen Elementarbausteine danach allgemein zu den chemischen Verbindungen und deren Struktursystemen hinüberlenkt, so sei die Frage der Differenzierung hier zurückgestellt,

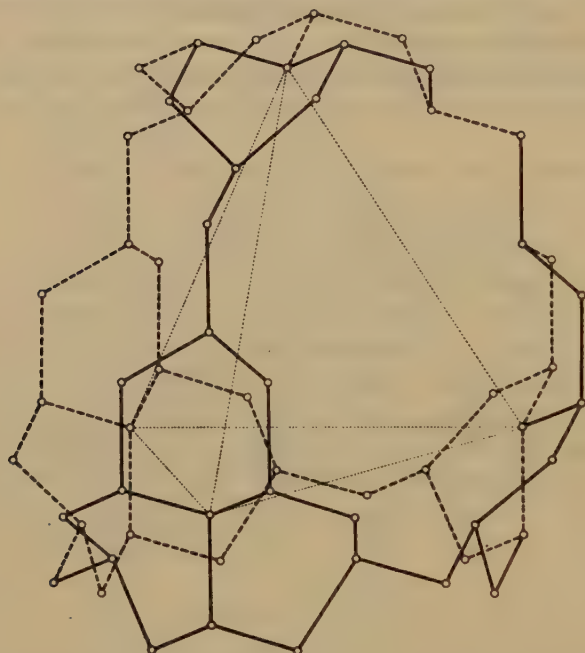


Fig. 9.

um vorerst die Frage des weiteren Ausbaues des homogenen 6-Ringes mit $\angle 65^\circ$, bei dem die Rotationsachsen ein ebenes reguläres Sechseck bilden, zu erörtern.

Diese Frage drängt sich insbesondere durch folgende Erwägungen auf: Wenn in dem homogenen 6-Ring mit $\angle 65^\circ$ die mit *M* bezeichneten mittleren Bausteine der Kombination von Elementarbausteinen, die zur Ableitung des hypothetischen Kraftrichtungsschnittwinkels diente, für sich genommen dieselbe Raumlage haben wie die Einzelbausteine in dem Diamant-6-Ring, wenn die plane, durch wiederholten und immer wiederholten Ringschluß bewerkstelligte Fortsetzung des homogenen 6-Ringes mit $\angle 65^\circ$ zu einer Ringebene führt, die das genaue Analogon der Ring-

ebene des Diamant-6-Ringes ist, dann muß sich der homogene 6-Ring mit $\angle 65^\circ$:

1. beispielsweise mit sich selbst kombinieren lassen, Fig. 8, das Analogon von Z. Krist. 48, 325, Tafel Fig. 7. Die Fortsetzbarkeit dieser als einfachste Raumgruppierung anzusprechende Elementarbausteinkombination bis ins Unendliche ist durch wiederholten Ringschluß in der Ebene und durch Schichtung der entstandenen Ringebenen gewährleistet;



Fig. 40.

2. insbesondere aber auch zu einem Raumbetraeder ausbauen lassen, wie sich der Diamant-6-Ring zu dem aus zehn Elementarbausteinen bestehenden Raumbetraeder ausbauen ließ.

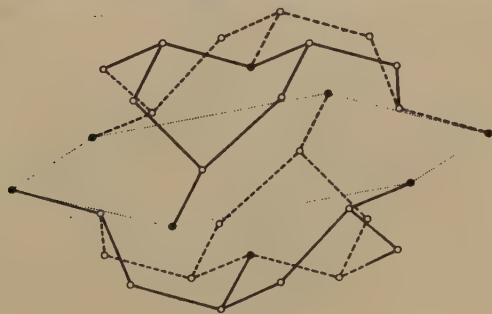


Fig. 44.

Schließt man die drei auf der Ringebene senkrecht stehenden Tetraederkrafttrichtungen der abwechselnden *M*-Bausteine des homogenen 6-Ringes mit $\angle 65^\circ$ zu je zwei zum homogenen 6-Ring mit $\angle 65^\circ$, so greifen die entstehenden homogenen 6-Ringe mit $\angle 65^\circ$ eigenartig ineinander; es resultiert Fig. 9, ein — kurz gesagt — Tetraeder mit kubischer Symmetrie, das aus dem aus zehn Elementarbausteinen bestehenden Raumbetraeder entstanden gedacht werden kann, dadurch, daß man jeden der vier in den dreizähligen Achsen liegenden Einzelbausteine durch den hetero-

genen 6-Ring $3 \times 65^\circ/109^\circ$ — d. i. in bezug auf den Einzelbaustein einen homogenen 12-Ring mit $\angle 109^\circ$ — mit oder ohne den im Zentrum liegenden Elementarbaustein ersetzt. Durch fortgesetzten Ringschluß nach allen Richtungen läßt sich dieses Tetraeder der Fig. 9 zu seinem System ausbauen.



Fig. 12.

Bei dem Tetraeder der Fig. 9 ist u. a. folgendes hervorzuheben:

1. In den homogenen 6-Ring mit $\angle 65^\circ$, in dem die Rotationsachsen ein ebenes reguläres Sechseck bilden, läßt sich der heterogene 6-Ring $3 \times 65^\circ/109^\circ$ mit oder ohne den zentral liegenden

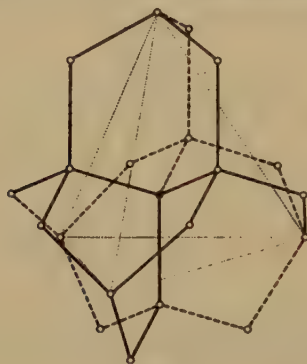


Fig. 13.

Elementarbaustein einbauen, wobei sich eine fünfte Kraftrichtung eines jeden *M*-Bausteines des Ringes mit 65° betätigt. Fig. 10 einseitiger Einbau; Fig. 11 doppelseitiger Einbau. Fig. 12 Kombination der Fig. 10 mit dem Ringelement des homogenen 6-Ringes mit 65° .

2. Aus dem einseitigen Einbau in der Ebene folgt der Einbau einer Raumgruppierung in das Raumtetraeder der Fig. 9, in das sich die aus 20 Elementarbausteinen bestehende Raumgruppierung

mit kubischer Symmetrie (Z. Krist. 48,325 Tafel Fig. 8 hier wiederholt in Fig. 13) mit oder ohne zentalliegenden Elementarbaustein einbauen läßt mit dem Resultat der Fig. 14.

Fig. 14 stellt nun ein zusammengesetztes Tetraeder dar, in dem sich die Einzelbausteine in »äußere« und »innere« unterscheiden lassen. Die Tetraederkraftrichtungen der äußeren einzelnen Elementarbausteine lassen sich derart zusammenfassen (resultieren), daß die zusammengefaßten

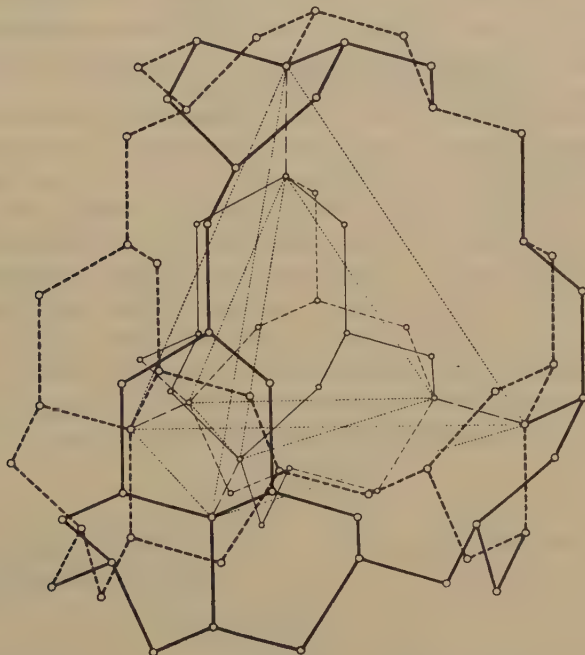


Fig. 14.

Kraftrichtungen der Voraussetzung zu den »Grundlagen einer neuen Theorie der Kristallstruktur« in der Spezialisierung auf vier gleichmäßig im Raum verteilte Punkte, in denen die Kräfte am stärksten sich äußern, vollkommen entsprechen. Die zusammengefaßten Kraftrichtungen stellen in bezug auf den Mittel- (Schwer-)punkt die Tetraederkraftrichtungen dar. Das zusammengesetzte Tetraeder der Fig. 14 kann in allen Ringen und Raumgruppierungen als Elementarbaustein substituiert werden.

Durch die Zusammenfassung der Tetraederkraftrichtungen der einzelnen äußeren Elementarbausteine werden die inneren Elementarbau-

steine in keiner Weise alteriert; beide Elementarbausteinarten existieren für sich, selbständig nebeneinander und im gewissen Sinne unabhängig voneinander, wie ja auch das Raumbetraeder der Fig. 9 als Elementarbaustein und das eine oder andere Raumbetraeder für den zentral liegenden Elementarbaustein allein substituiert werden kann.

In Fig. 14 sind die inneren Elementarbausteine der »Kern«, der von den äußeren Elementarbausteinen vollständig umhüllt ist.

Bei der Substitution des zusammengesetzten Tetraeders der Fig. 14 als Elementarbaustein in den Ringen und Raumgruppierungen und der Auffassung dieser als »Atom«-Ringe, als »Atom«-Raumgruppierungen, ist das zusammengesetzte Raumbetraeder der Fig. 14 alsdann geeignet, eine Vorstellung von dem Bau des Atoms zu geben.

Eingegangen den 30. April 1929.

die reziproke relative Dispersion der gewöhnlichen Doppelbrechung $N = \frac{\Delta D}{\Delta F - \Delta C}$, erhalten wir für die reziproke relative Dispersion der Rotationsdoppelbrechung

$$R = \frac{q_D \cdot \lambda_D}{q_F \lambda_F - q_C \lambda_C}. \quad (4)$$

Eine kleine Tabelle von Werten R wurde zuerst auf der Versammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Göttingen 1924 gezeigt¹⁾. In erweitertem Umfange und in anderm Zusammenhange ist eine solche Tabelle weiter unten mitgeteilt.

Für die mineralogisch-petrographische Praxis spielen bei den Kristallen mit gewöhnlicher Doppelbrechung die zwischen gekreuzten Nikols auftretenden Interferenzfarben die Hauptrolle. Wegen des im allgemeinen geringen Betrages der Rotationsdoppelbrechung sind die entsprechenden Interferenzfarbenfolgen bei optisch-aktiven Kristallen nur an Keilpräparaten zu beobachten, die mit einem steilen Keilwinkel (von etwa 30° oder mehr) schnell zu großen Dicken ansteigen. Die Ablenkung der Lichtstrahlen durch einen solchen Keil ist so groß, daß die aus dem Beleuchtungsapparat eines Polarisationsmikroskopes auf die eine Keilfläche senkrecht auffallenden Strahlen beim Austritt aus der zweiten Fläche nicht mehr in das zur Beobachtung erforderliche schwache Mikroskopobjektiv von geringer numerischer Apertur eintreten können. Um die Farben dennoch mit den genannten Hilfsmitteln beobachten zu können, muß bekanntlich die Ablenkung der Lichtstrahlen durch einen passenden Keil aus isotropem Material mit umgekehrtliegender brechender Kante aufgehoben werden. Hierzu eignen sich Keile aus optischen Gläsern.

Es fragt sich zunächst, ob die auf diese Weise an Keilpräparaten optisch-aktiver Kristalle zu beobachtenden Interferenzfarbenfolgen zwischen gekreuzten Nikols sich grundsätzlich von den gleichen Farbenfolgen bei Kristallen mit gewöhnlicher Doppelbrechung unterscheiden.

Nach Pockels²⁾ ist das Drehungsvermögen innerhalb eines nicht zu großen Wellenlängenbezirkes erfahrungsgemäß stets annähernd proportional mit $\frac{1}{\lambda^2}$, d. h. es ist

$$q = \frac{k}{\lambda^2} \text{ (Biotsches Gesetz).} \quad (5)$$

In Verbindung mit der weiter oben für q angegebenen Gleichung 2 ergibt sich hieraus

1) A. Ehringhaus, Z. Krist. **56**, 448–449. 1924.

2) F. Pockels, Lehrb. d. Kristalloptik. Leipzig u. Berlin 1906. S. 294.

$$\Delta \varrho = (\omega_r - \omega_l) = \frac{c}{\lambda}. \quad (6)$$

Wenn die Werte ϱ das Biotsche Gesetz erfüllen, ist die Rotationsdoppelbrechung, mit derselben Annäherung wie dieses Gesetz gilt, umgekehrt proportional mit der Wellenlänge. Genaue Proportionalität kann natürlich nur bei einem speziellen Fall von Dispersion der Rotationsdoppelbrechung stattfinden. Die hierfür geltende Zahl R erhalten wir durch Einführen der für die C -, D - und F -Linie genommenen Werte

$$(\omega_r - \omega_l) = \frac{c}{\lambda}:$$

$$\Delta C = (\omega_r - \omega_l)_C = \frac{c}{\lambda_C}, \quad (7a)$$

$$\Delta D = (\omega_r - \omega_l)_D = \frac{c}{\lambda_D}, \quad (7b)$$

$$\Delta F = (\omega_r - \omega_l)_F = \frac{c}{\lambda_F}. \quad (7c)$$

Aus diesen drei Gleichungen folgt:

$$R = \frac{\Delta D}{\Delta F - \Delta C} = \frac{\lambda_C \cdot \lambda_F}{\lambda_D \cdot (\lambda_C - \lambda_F)} = +3,48. \quad (8)$$

Wie man aus Tabelle 4 erkennt, wird dieser Wert $+3,48$ von einigen Kristallen nahezu erreicht. Am nächsten kommt ihm der Wert für Rohrzucker in Richtung der optischen Achse IIA' und für Rechtsweinsäure. Das R des Quarzes weicht aber schon ziemlich ab, und bei den andern Kristallen wird die Abweichung noch bedeutend größer. Von den in der Tabelle 4 vertretenen Kristallen wird also das Biotsche Gesetz im allgemeinen innerhalb des Bereiches der C - und F -Linie nur mehr oder weniger annähernd erfüllt. Wie schon Boltzmann¹⁾ am Quarz gezeigt hat, gilt für das Drehungsvermögen dieser Kristalle ein komplizierteres Dispersionsgesetz von der Form

$$\varrho = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \frac{C}{\lambda^6} + \frac{D}{\lambda^8} + \dots \quad (9)$$

Dementsprechend gilt auch für die Dispersion der Rotationsdoppelbrechung im allgemeinen ein komplizierteres Gesetz als Gleichung 6.

Bei einem Kristall mit gewöhnlicher Doppelbrechung wird die Interferenzfarbe zwischen gekreuzten Nikols und im weißen Licht dargestellt durch die Fresnelsche Intensitätsformel

$$I = \sin^2 2\alpha \sum I_\lambda \sin^2 \pi \frac{d(n_2 - n_1)}{\lambda}. \quad (10)$$

1) F. Pockels, a. a. O. 297.

Tabelle 4.

Relative Dispersion der natürlichen Rotationsdoppelbrechung einer Reihe von Kristallen.

Kristall	R	ϱ_F	ϱ_D	ϱ_C	Formel	Temperatur °C	Literatur
Rohrzucker II A	4,57	2,288	4,675	4,865	$C_{12}H_{22}O_{11}$	20	1
Natriummeta- perjodat-Hexa- hydrat	3,53	34,2	23,3	19,4	$J_2O_3Na_2 \cdot 6H_2O$		2
d-Weinsäure	3,39	16,0	10,58	9,05	$(HOOC \cdot CHOH)_2$	20	3
	2,08	18,34	10,64	9,0		20	4
Rohrzucker II A'	3,06	7,993	5,357	4,85	$C_{12}H_{22}O_{11}$	20	1
Natriumchlorat	2,98	4,688	3,175	2,516	ClO_3Na	20	3
	2,96	4,69	3,14	2,52		13	5
Strontiumdithi- onat	2,83	4,24	2,80	2,25	$S_2O_6Sr \cdot 4H_2O$	18,2—22,0	6
Quarz	2,782	32,69	21,67	17,22	SiO_2	} 20	7 a
	2,802	32,773	21,706	17,318			b
	2,812	32,722	21,727	17,299			c
	2,848	32,50	21,67	17,24			d
(Mittel)	2,81	32,67	21,69	17,27			
Kaliumdithionat	2,77	12,46	8,19	6,57	$S_2O_6K_2$	21,4	8
Calciumdithionat	2,35	3,16	2,08	1,71	$S_2O_6Ca \cdot 4H_2O$	22,4	9
Bleidithionat	2,26	8,67	5,45	4,26	$S_2O_6Pb \cdot 4H_2O$	21	10
Natriumbromat	1,58	3,75	2,12	1,57	BrO_3Na	21,3	11
d-Kampfer	1,36	1,87	0,99	0,73	$C_{10}H_{16}O$	20	12
Kaliumrhodium- trioxalat	-0,46	+6,25	-7,22	-9,49	$Rh(C_2O_4)_3K_3$	20	13
Weinsaures							
Dimethyl	-3,68	5,58	6,84	5,80	$C_4H_4O_6(CH_3)_2$	12,2	14

α = Winkel zwischen Schwingungsrichtungen im Kristall und Polarisatoren, I_λ = Intensität des ursprünglichen, weißen Lichtes, d = Dicke der Kristallplatte, n_2 und n_1 Brechungsindizes der Lichtwellen im Kristall und λ die verschiedenen Lichtwellenlängen. Die Farbe des aus dem Analysator austretenden Lichtes wird nur durch den unter dem Summenzeichen stehenden Ausdruck bestimmt.

Die Intensitätsformel für die durch die Rotationsdispersion entstehenden Interferenzfarben lautet:

$$I = \sum I_\lambda^2 \cos^2 (\chi \pm d\varrho_\lambda). \quad (11)$$

I_λ = Amplitude des einfallenden Lichtes von der Wellenlänge λ , ϱ_λ = spezifisches Drehungsvermögen, d = Dicke der Kristallplatte, + = rechtsdrehender, - = linksdrehender Kristall. χ = Winkel zwischen den beiden

Schwingungsebenen des Polarisators und Analysators. Durch Einsetzen des Wertes für q_λ aus Formel 2 erhält man:

$$I = \sum I_\lambda^2 \cos^2 \left[\chi \pm d \frac{\pi}{\lambda} (\omega_r - \omega_l) \right]. \quad (12)$$

In dieser Formel ist die Interferenzfarbe vom Kosinusquadrat des Argumentes abhängig, während in der Formel 10 die Farbe vom Sinusquadrat des Argumentes abhängt.

Für gekreuzte Nikols ist $\chi = \frac{\pi}{2}$. Die Klammer in Formel 12 lautet dann

$$\frac{\pi}{2} \pm \pi \frac{d(\omega_r - \omega_l)}{\lambda}.$$

Hieraus folgt, daß bei gekreuzten Nikols die Intensität gleich Null wird, wenn $\frac{d(\omega_r - \omega_l)}{\lambda} = n$, wo $n = 0, 1, 2, 3 \dots n$, also eine ganze Zahl ist. Da die Sinus- und Kosinusfunktion dem Verlauf nach identisch, im übrigen aber um die Phase $\frac{\pi}{2}$ verschoben sind, so liegen, unter sonst gleichen Umständen, die Intensitätsminima bei einer Kristallplatte mit Rotationsdoppelbrechung und einer solchen mit gewöhnlicher Doppelbrechung an denselben Stellen im Spektrum; denn durch den Summanden $\frac{\pi}{2}$ in Formel 13 bzw. 12 wird die Wirkung der Phasenverschiebung gerade aufgehoben. Unter den im vorigen genannten Voraussetzungen sind die Interferenzfarben beider Kristallplatten also identisch.

Im allgemeinen sind nun vollkommen gleiche Umstände bei Kristallen mit reiner Doppelbrechung und solchen mit reiner Rotationsdoppelbrechung nicht zu verwirklichen. Dies geht schon aus der Verschiedenheit der für beide Arten von Doppelbrechung geltenden Dispersionsgesetze hervor. Nehmen wir für beide die in erster Annäherung geltenden Gesetze, so haben wir für die erste Doppelbrechungsart das der Cauchyschen Dispersionsformel entsprechende Gesetz¹⁾

$$(\omega - \varepsilon) = \mathcal{A}n = a + \frac{b}{\lambda^2}. \quad (14)$$

Für die zweite Doppelbrechungsart hatten wir weiter oben aus dem Biotschen Gesetz die Dispersionsformel abgeleitet

$$(\omega_r - \omega_l) = \mathcal{A}q = \frac{c}{\lambda}. \quad (15 = 6)$$

4) A. Ehringhaus, N. J. Min. Beil.-Bd. 43, 574, Formel 4. 1920.

Um zu sehen, wann die Formel 14 mit der Formel 15 identisch wird, setzen wir $\Delta n = \Delta \rho$; wir haben dann

$$a + \frac{b}{\lambda^2} = \frac{c}{\lambda}. \quad (16)$$

Die gewünschte Identität tritt ein, wenn $a = 0$, $b = c\lambda$ oder wenn $b = 0$, $a = \frac{c}{\lambda}$. Beide Bedingungen führen auf die Formel

$$\Delta n \cdot \lambda = c. \quad (17)$$

Wie weiter oben gezeigt wurde, wird die Konstante R der optisch-aktiven Kristalle gleich $+3,48$, wenn die der Gleichung 17 entsprechende Formel (6)

$\Delta \rho = \frac{c}{\lambda}$ die Dispersion der Rotationsdoppelbrechung darstellt. Die Kristalle mit gewöhnlicher Doppelbrechung, deren reziproke relative Dispersion der Doppelbrechung N ebenfalls gleich $+3,48$ ist, werden also der Formel (17) gehorchen. In diesem speziellen Falle, wo R und $N = +3,48$ sind, lassen sich bei Kristallen mit Rotationsdoppelbrechung und mit gewöhnlicher Doppelbrechung gleiche Umstände realisieren, und es sind demnach gleiche Interferenzfarbenfolgen zu erwarten.

In der früher von mir zusammengestellten Tabelle der Werte N einer Reihe von Kristallen¹⁾ kommt das N des Anatases mit $N = 3,0$ dem vorigen Werte $3,48$ am nächsten. Zur Prüfung, wie weit die Dispersion der Doppelbrechung des Anatases die Gleichung 17 erfüllt, ist aus den a. a. O.²⁾ mitgeteilten Originalzahlen des Verf. die Tabelle 2 ausgerechnet.

Tabelle 2.
Produkte $\Delta n \cdot \lambda$ bei Anatas.

λ in mm	Δn	$\Delta n \cdot \lambda = c$	λ in mm	Δn	$\Delta n \cdot \lambda = c$
695,2 10^{-6}	0,06455	4,49 10^{-5}	547,9 10^{-6}	0,08360	4,33 10^{-5}
629,8 "	0,06928	4,36 "	495,7 "	0,08852	4,39 "
582,3 "	0,07404	4,34 "	478,0 "	0,09355	4,47 "
545,7 "	0,07874	4,30 "			

Wie aus den Zahlen der letzten Kolonne hervorgeht, ist das Produkt $\Delta n \cdot \lambda$ mit einer mittleren Abweichung von etwa $2-3\%$ konstant, innerhalb eines Gebietes im sichtbaren Spektrum, welches beiderseits noch etwas über den durch die C - und F -Linie begrenzten Bereich hinausgeht. Es ist demnach zu erwarten, daß die Interferenzfarben des Anatases mit ziemlicher Annäherung denselben Charakter aufweisen wie die

1) A. Ehringhaus, l. c. 603—609.

2) Derselbe, N. J. Min. Beil.-Bd. 41, Tabelle 49 u. 20, 376, 1916.

optisch-aktiven Kristalle mit einem Werte R , der möglichst in der Nähe von 3,48 liegt. Es wurde schon weiter oben darauf aufmerksam gemacht, daß dies unter den Kristallen der Tabelle 4 bei dem Rohrzucker in Richtung der optischen Achse IIA' und bei der Rechtsweinsäure der Fall ist. Da keilförmige Präparate von beiden Kristallen nicht leicht herzustellen sind, wurde zur Herstellung eines zur Beobachtung und zum Vergleich der Interferenzfarben geeigneten Keiles ein günstigerer Kristall mit wenig abweichendem R gewählt, nämlich der Quarz mit $R = 2,78$. Die Abweichung von dem Werte 3,48 ist bei ihm noch nicht so groß, daß eine stark ins Auge fallende Änderung der Interferenzfarben zu erwarten wäre. Zum Vergleich der Interferenzfarben zwischen gekreuzten bzw. parallelen Nikols wurden demnach benutzt: Von optisch-aktiven Kristallen ein 19 mm langer Quarzkeil mit einer Fläche genau senkrecht zur optischen Achse und mit einem Keilwinkel von 30° , der durch einen Glaskeil mit gleichem, aber umgekehrt liegendem Winkel zu einer planparallelen Platte ergänzt wurde. Von Kristallen mit gewöhnlicher Doppelbrechung eine senkrecht zur optischen Achse geschliffene, 0,2 mm dicke planparallele Platte von einem möglichst wenig gelblich gefärbten Anatas (vom Binnental). An der letzten wurden die Interferenzfarben im konoskopischen Strahlengang mit einer numerischen Apertur von 0,85 betrachtet. Diese Beobachtungsmethode wurde beim Anatas gewählt, weil die Herstellung genügend dünner Keilpräparate parallel zur optischen Achse an der Spaltbarkeit des Anatas nach (004) und (111) scheiterte. Da, wie a. a. O.¹⁾ nachgewiesen wurde, keine wesentliche Änderung der Interferenzfarbenfolgen mit der Richtung der Lichtfortpflanzung in einem Anataskristall stattfindet, so bestehen gegen die Beobachtungsmethode im konvergenten Licht keine Bedenken.

Bei beiden Kristallen zeigen sich die gleichen Interferenzfarben, und zwar in den ersten beiden Ordnungen folgende:

Interferenzfarben von Anatas (Platte \perp opt. Achse)
und Quarz (Keil \perp opt. Achse).

Nikols		+ Nikols	
Gelblich Weiß	Grün	Bläulich Grau	Rosa-Rot
Bräunlich Gelb	Grün-Gelb	Bläulich Grau	Violett-Rot
Bräunlich Rot		Bläulich Weiß	
Violett-Rot	Gelb	Gelb-Weiß	Blau
Violett	Rosa-Rot	Hellgelb	Grün
Blau	Blau-Grün	Gelb	Gelb-Rosa
Blau-Grün	Grün	Gelb-Rot	Rosa-Rot

1) A. Ehringhaus, N. J. Min. Beil.-Bd. 43, 602, Tabelle 23 a. 1920.

Der Vergleich zwischen Anatas und Quarz zeigt ferner, daß nach der a. a. O.¹⁾ angegebenen quantitativen Klassifikation der Interferenzfarbenfolgen die durch natürliche Rotationsdoppelbrechung beim Quarz entstehenden Interferenzfarben ebenso wie die des Anatas als übernormal zu bezeichnen sind. Soweit außerdem aus den R -Werten der Tabelle 4 hervorgeht, handelt es sich bei den optisch-aktiven Kristallen nur um übernormale Farben und um Chromocyklitfarben.

Aus vorigem ergibt sich, daß der z. B. in dem Lehrbuch von Pockels²⁾ ausgesprochene Satz »Die Interferenzfarben, welche eine Kristallplatte mit reinem Drehungsvermögen zeigt, sind ganz verschieden von denen, die eine gewöhnliche doppelbrechende Kristalllamelle aufweist«, nur ganz bedingt richtig ist. An dem besprochenen Beispiel des Anatas und aller weiterer Kristalle, deren N -Werte in derselben Größenordnung liegen³⁾ wie die R -Werte der Tabelle 4, sehen wir, daß es doch Kristalle mit gewöhnlicher Doppelbrechung gibt, welche in großer Annäherung dieselben Interferenzfarbenfolgen zeigen, wie sie bei optisch-aktiven Kristallen die Regel zu sein scheinen.

Bei den optisch-aktiven Kristallen spielen ferner diejenigen Interferenzfarbenfolgen eine besondere Rolle, welche bei feststehendem Polarisator an einer planparallelen Platte von bestimmter Dicke durch Drehung des Analysators auftreten. Während unter den gleichen Umständen bei einer Kristallplatte mit gewöhnlicher Doppelbrechung nur zwei zueinander komplementäre Farben entstehen, zeigen sich bei der optisch-aktiven Platte alle Hauptfarbentöne des Spektrums. Hierbei sind die um eine Analysatordrehung von 90° auseinanderliegenden Farben zueinander komplementär. Es fragt sich nun, ob die durch Analysatordrehung entstehende Farbenfolge einer optisch-aktiven Kristallplatte grundsätzlich verschieden ist von der Farbenfolge eines optisch-aktiven Keiles zwischen gekreuzten bzw. parallelen Nikols. Die Antwort hierauf erhalten wir durch Vergleich der beiden Intensitätsformeln 40 und 42. Einer Steigerung der Plattendicke auf den a -fachen Betrag entspricht eine Winkeldrehung des Analysators von

$$\chi = \frac{\pi}{2} \pm \pi \frac{(a \mp l) \cdot d \cdot (\omega_r - \omega_l)}{\lambda}. \quad (18)$$

Wie man hieraus sieht, ist χ im allgemeinen veränderlich. Konstant ist es nur dann, wenn die beiden Bedingungen erfüllt sind:

1) I. c. 578. Tabelle 47. 2) F. Pockels, I. c. 299.

3) A. Ehringhaus, I. c. 609. Tabelle 24.

$$1. (\omega_r - \omega_l) = \frac{c}{\lambda}, \text{ oder} \quad (19 = 6)$$

$$2. (\omega_r - \omega_l) = c\lambda. \quad (20)$$

Der erste Fall entspricht der früheren Gleichung 6. Wie wir oben gesehen haben, ist die Drehung ϱ selbst dabei umgekehrt proportional dem Quadrat der Wellenlänge und die reziproke relative Dispersion der Rotationsdoppelbrechung $R = 3,18$. Die R -Werte der in der Tabelle 4 enthaltenen Kristalle sind in der Mehrzahl nicht weit von 3,18 entfernt. Man kann deshalb ihre Interferenzfarben an einem Keil zwischen gekreuzten bzw. parallelen Nikols und an einer planparallelen Platte bei Drehung des Analysators als nahe gleich ansehen. Dasselbe gilt für viele Flüssigkeiten und Lösungen, wie aus den später folgenden und näher zu besprechenden Tabellen 5 und 6 hervorgeht. Große Abweichungen scheinen nur bei anormaler Dispersion vorzukommen. Dies zeigen die Tabellen 7 und 8.

Der zweite Fall scheint zunächst nur theoretisches Interesse zu haben. Die spezifische Drehung ist dann nämlich

$$\varrho = \pi \frac{c\lambda}{\lambda}, = c, \quad (21)$$

also unabhängig von der Wellenlänge. Da demnach $\varrho_F = \varrho_D = \varrho_C$, so berechnet sich die Dispersion der Rotationsdoppelbrechung zu

$$R = \frac{c \cdot \lambda_D}{c(\lambda_F - \lambda_C)} = -3,46. \quad (22)$$

Wenn eine Substanz mit einem von λ unabhängigen Drehungsvermögen existierte, so würde sich an einer planparallelen Platte das Drehungsvermögen nur im monochromatischen Licht, nicht aber durch das Auftreten von Interferenzfarben im weißen Licht erkennen lassen. Ein Keilpräparat aus dieser Substanz würde im weißen polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nikols abwechselnd weiße und schwarze Streifen parallel zur Keilschneide zeigen. Es würde sich dabei also um optisch-aktive Leukocyclite handeln. Bei den Kristallen haben sich, wie Tabelle 4 zeigt, Beispiele für R -Werte in der Nähe von $-3,46$ noch nicht auffinden lassen, wohl aber ist dies der Fall bei den weiter unten, unter II besprochenen optisch-aktiven gelösten Substanzen.

Da, anscheinend im Gegensatz zu den Kristallen, wie wir ebenfalls weiter unten sehen werden, bei gelösten Substanzen alle möglichen positiven und negativen R -Werte von $+\infty$ bis $-\infty$ vorkommen können, so stoßen wir noch auf die Frage, welche numerischen Werte die Dispersion der Rotationsdoppelbrechung annimmt, in den als

anormal zu bezeichnenden Fällen, wo die Kurve der Rotationsdoppelbrechung im sichtbaren Spektrum durch die Nullachse geht. In ganz entsprechender Weise wie dies früher für Kristalle mit gewöhnlicher Doppelbrechung¹⁾ geschehen, läßt sich aus der Gleichung für die Rotationsdispersion mit zwei Konstanten eine allgemeine Formel für die relative Dispersion der Rotationsdoppelbrechung ableiten.

Es sei:

$$\begin{array}{lll} \Delta \varrho_1 & \text{die Rotationsdoppelbrechung für } \lambda_1 = 486,1 \mu\mu (F), \\ \Delta \varrho_2 & \text{„ „ „ „ } \lambda_2 = 589,3 \text{ „ } (D), \\ \Delta \varrho_3 & \text{„ „ „ „ } \lambda_3 = 656,3 \text{ „ } (C). \end{array}$$

A und B seien zwei Konstanten. Für die Rotationsdoppelbrechung gilt dann das Gesetz

$$\Delta \varrho = \frac{\lambda}{\pi} \left(\frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} \right). \quad (23)$$

Durch Einsetzen der vorigen Werte $\Delta \varrho_1$ bis $\Delta \varrho_3$ erhalten wir:

$$\Delta \varrho_1 = \frac{\lambda_1}{\pi} \left(\frac{A}{\lambda_1^2} + \frac{B}{\lambda_1^4} \right), \quad (24a)$$

$$\Delta \varrho_2 = \frac{\lambda_2}{\pi} \left(\frac{A}{\lambda_2^2} + \frac{B}{\lambda_2^4} \right), \quad (24b)$$

$$\Delta \varrho_3 = \frac{\lambda_3}{\pi} \left(\frac{A}{\lambda_3^2} + \frac{B}{\lambda_3^4} \right). \quad (24c)$$

Für einen gewissen Wert λ_0 sei die Rotationsdoppelbrechung $\Delta \varrho_0 = 0$; also

$$0 = \frac{A}{\pi \lambda_0} + \frac{B}{\pi \lambda_0^3}.$$

Hieraus folgt:

$$A = - \frac{B}{\lambda_0^2}.$$

Durch Einsetzen von A in Formel 24b und durch Subtraktion der beiden Gleichungen 24a und c ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Delta \varrho_2 &= \frac{B}{\pi} \left(\frac{1}{\lambda_2^3} - \frac{1}{\lambda_0^2 \lambda_2} \right) \text{ und} \\ \Delta \varrho_3 - \Delta \varrho_1 &= \frac{B}{\pi} \left(\frac{1}{\lambda_3^3} - \frac{1}{\lambda_0^2 \lambda_3} \right) - \frac{B}{\pi} \left(\frac{1}{\lambda_1^3} - \frac{1}{\lambda_0^2 \lambda_1} \right). \end{aligned}$$

Für die Dispersionskonstante R bekommen wir hieraus:

$$R = \frac{\lambda_0^2 - \lambda_2^2}{\lambda_2^3} \cdot \frac{\lambda_3 \cdot \lambda_1}{\lambda_3 - \lambda_1}. \quad (25)$$

¹⁾ l. c. 575.

Die aus Formel 25 berechneten Werte R , welche zu einer Reihe von Wellenlängen λ_0 innerhalb des sichtbaren Spektrums gehören, sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Relative Dispersion der Rotationsdoppelbrechung
für bestimmte Werte λ_0 .

λ_0 in $\mu\mu$	R	λ_0 in $\mu\mu$	R
400	— 4,85	598,6	+ 0,427
486,4	— 1,28	656,3	+ 0,962
580	— 0,426	778,6	+ 2,99
589,3	∓ 0	800	+ 3,38

Für die Prüfung der Formel 25 stehen zur Zeit nur wenig Beispiele zur Verfügung. Die in Betracht kommenden Kristalle sind in Tabelle 4 aufgeführt. Beispiele von gelösten Substanzen werden wir weiter unten kennen lernen.

Tabelle 4.

Vergleich von berechneten und aus Messungen
intrapolierten Werten λ_0 .

Kristall	R	λ_0 ber. in $\mu\mu$	λ_0 interpol. in $\mu\mu$
Natriumchlorat	2,97	778	860 (extrapol.)
d-Weinsäure	2,74	765	760
Natriumbromat	4,58	697	720
Kaliumrhodiumtrioxalat	— 0,46	549	555

Die Übereinstimmung der aus Formel 25 berechneten Werte λ_0 mit den aus Messungen interpolierten entsprechenden Wellenlängen kann, abgesehen von dem extrapolierten Wert, als gut angesprochen werden.

II. Natürlich optisch-aktive flüssige Stoffe und Lösungen fester Stoffe.

Da die Rotationsdispersion bei flüssigen und gelösten Stoffen in entsprechender Weise auftritt wie bei festen Stoffen, insbesondere Kristallen, so läßt sich auch für sie die gleiche Konstante der reziproken relativen Dispersion der Doppelbrechung bilden. Die Werte R , welche ich aus den mir zugänglichen Dispersionsdaten einer Reihe von Lösungen und Flüssigkeiten erhalten habe, sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt. Die Größenordnung der hier auftretenden Zahlen für R weicht nicht wesentlich von den R -Werten für die Kristalle in Tabelle 4 ab. Hiernach treten infolge der Rotationsdispersion auch bei Flüssigkeiten anscheinend nur übernormale Farben und Chromozyklitfarben auf.

Tabelle 5.

Relative Dispersion der natürlichen Rotationsdoppelbrechung einiger Flüssigkeiten.

Flüssigkeit	R	ϱ_F	ϱ_D	ϱ_C	Formel	Temp. °C	Lit.
<i>l</i> -Terpentinöl	3,02	54,96	37,24	29,68	$C_{10}H_{16}$	20	45
	2,96	43,6	29,3	23,4			
<i>d</i> - α -Pinen	2,70	73,4	48,48	338,0	$C_{10}H_{16}$	22	46 a
<i>l</i> -Limonen	2,53	184,0	120,4	93,7	$C_{10}H_{16}$	22	46 b
Valeriansäure- äthyl	2,42	26,46	16,84	13,367	$C_2H_5CH_3CHCOOC_2H_5$	20	47
Nikotin	2,42	253,5	162,84	127,4	$C_{10}H_{14}O_2$		48
Zitronenöl	2,23	77,5	48,5	37,9			49
<i>l</i> -Valeriansäure	2,34	28,05	17,35	13,93	$C_2H_5CH_3OH$	20	20
	2,20	27,24	17,02	13,22		30	
Nikotin + Essigsäure (1:4)	2,03	124,7	74,48	57,40			48

Der in Tabelle 4 als Kristall aufgeführte *d*-Kampfer ist in Tabelle 6 als Lösung in verschiedenen Lösungsmitteln vertreten. Es zeigt sich hierbei, daß die relative Dispersion der Rotationsdoppelbrechung durch Äthylalkohol und Cyclohexanon als Lösungsmittel für den Kampfer so gut wie nicht verändert wird. Benzol und in noch stärkerem Maße Aceton verkleinern dagegen den R -Wert wesentlich. Beim Vergleich der verschieden konzentrierten Lösungen des *d*-Kampfers in Äthylalkohol und in Benzol erkennt man ferner, daß innerhalb des Konzentrationsbereiches von $c = 5$ bis 50 nur unwesentliche Änderungen der Konstanten R stattfinden, die sehr wahrscheinlich innerhalb der Meßgenauigkeit liegen. Der R -Wert bleibt also in diesen Fällen in ziemlicher Annäherung konstant.

Die Erscheinung, wie sie beim Kampfer auftritt, daß die Größe R innerhalb bestimmter Grenzen unabhängig von der Konzentration der Lösung konstant bleibt, läßt sich unter Umständen verwerten zur Identifizierung von in Lösung befindlichen Stoffen, ohne daß deren Konzentration bekannt zu sein braucht. Es genügt die Messung der drei Drehungswerte für die C -, D - und F -Linie in einer Beobachtungsröhre von unbekannter Länge (da es nur auf das Verhältnis der drei Drehungswerte ankommt), um die Konstante R daraus auszurechnen.

Durch Aceton als Lösungsmittel wird beim *d*-Kampfer das R gegenüber seinem Wert bei Benzol als Lösungsmittel stark verringert. Dieselbe Erscheinung zeigt sich auch bei den ebenfalls in Tabelle 6 aufgeführten Lösungen des Triphenylmethyl- α -aminokampfers in Benzol und Aceton, von untereinander nicht sehr verschiedener Konzentration.

Tabelle 6.

Relative Dispersion der natürlichen Rotationsdoppelbrechung einiger Lösungen.

Gelöster Stoff	Lösungs- mittel (und Gehalt)	R	ϱ_F	ϱ_D	ϱ_C	Formel	Temp. °C	Lit.
<i>d</i> -Borneol	Benzol $p=22,8550$	8,48	46,4	26,48	49,8	$C_{10}H_{18}O$	20	21
Triphenylmethyl- α -aminokampfer	Benzol $s=0,9004$	5,96	— 2,4	— 4,7	— 1,8	$C_{29}H_{31}ON$	20	22 a
	Aceton $s=0,8494$	4,44	— 2,9	— 4,2	— 1,2		20	22 b
Seignettesalz	Wasser $c=20$	3,84	32,08	22,42	48,52	$KNaC_4H_4O_6$	25	23
Ammoniumtartrat	Wasser $c=20$	3,84	53,76	37,09	34,08	$(NH_4)_2C_4H_4O_6$	25	23
Cholalsäure, wasserfrei	Äthylalkohol $c=2,659$	3,44	52,7	33,9	30,4	$C_{24}H_{40}O_5$		24
Cholalsäure, wasserhaltig	Äthylalkohol $c=2,962$	3,40	47,3	30,4	27,0	$C_{24}H_{40}O_5 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$		24
Cholesterin	Äthyläther u. Petroleum $c=7,944$ u. 40	2,70	48,65	34,59	25,54	$C_{26}H_{52}O$		25
Rohrzucker	Wasser $c=10-30$	2,68	401,48	66,44	52,70	$C_{12}H_{22}O_{11}$	20	26
Brechweinstein	Wasser $c=5$	2,48	248,74	138,66	144,82	$2(KSbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O$	25	28
Cholalsäures Ka- lium	Äthylalkohol $c=4,22$	2,44	47,5	30,8	23,7	$KC_{24}H_{39}O_5$		27
Cholalsäures Na- trium	Wasser $c=19,049$	2,34	42,0	26,0	24,0	$NaC_{24}H_{39}O_5$		28
Santonin	Äthylalkohol $c=1,782$	4,93	264,7	164,0	148,8			29
Glykocholsäure	Äthylalkohol $c=9,504$	4,80	48,7	29,0	24,6	$C_{26}H_{43}NO_6$		30
Methylenkampfer- α -aminokampfer	Benzol $s=0,8944$	4,66	244,4	124,8	90,5	$C_{21}H_{31}O_2N$	20	34
Parasantonid	Chloroform $c=3-50$	4,38	1666	894,7	655,6		20	29
Santonin	Chloroform $c=3-30$	4,30	1444	754	549		20	29

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Gelöster Stoff	Lösungs- mittel (und Gehalt)	R	ϱ_F	ϱ_D	ϱ_C	Formel	Temp. °C	Lit.
d-Kampfer	Äthylalkohol							
	$c=5,04$	4,88	78,2	42,64	30,4	$C_{10}H_{16}O$	49	32
	7,02	4,87	79,0	42,88	30,4			
	9,99	4,89	80,0	43,24	31,3			
	30,02	4,84	86,2	45,58	32,7			
	50,03	4,89	88,0	47,79	34,2			
	Cyclohexanon	4,85	97,0	54,55	37,5		20	33
	$p=23,4820$							
	Benzol							
	$p=33,827$	4,25	86,0	44,27	32,0			
	Benzol							
	$c=5,04$	4,47	77,9	39,44	27,4		49	32
	6,98	4,48	78,8	40,00	27,8			
	40,00	4,24	79,7	40,54	28,9			
	29,98	4,49	88,5	44,44	32,4			
	50,00	4,44	96,5	47,66	33,9			
	Aceton						49	32
	$p=29,809$	0,88	448,5	50,52	35,9			
Kampferchinon	Toluol							
	$c=0,3456$	0,17	—705	—89	—35	$C_{10}H_{14}O_2$	47	34

Eine Verkleinerung von R tritt außerdem noch ein beim Lösen von Rohrzucker in Wasser ($R=4,57$ und $3,06$ in Tabelle 4; $R=2,68$ in Tabelle 6) und beim Mischen von Nikotin mit Eisessig ($R=2,42$ und $2,03$ in Tabelle 5).

Ein abweichendes Verhalten gegenüber allen in den Tabellen 5 und 6 vertretenen Flüssigkeiten und Lösungen zeigen die Lösungen von Weinsäure und Äpfelsäure in Wasser, deren R -Werte für verschiedene Konzentrationen in den Tabellen 7 und 8 aufgeführt sind. Mit wachsender Konzentration an Weinsäure nimmt R zunächst zu, um in der Nähe von 30 % große positive Werte anzunehmen; bei weiterem Anwachsen der Konzentration nehmen die R stark ab und gehen durch Null zu negativen Werten über. Nach einem Anwachsen zu großen negativen Werten findet dann wieder eine Abnahme nach kleineren negativen Werten zu statt. Während bei der Weinsäure die Änderung der R -Werte zweimal ihren Sinn wechselt, finden wir bei der Äpfelsäure eine durchaus einsinnige Änderung. Bei ihr nimmt R mit abnehmender Konzentration dauernd ab, um in der Nähe von 34,27 % durch Null hindurch weiter im gleichen Sinne zu negativen Werten fortzuschreiten.

Tabelle 7.

Relative Dispersion der natürlichen Rotationsdoppelbrechung
von Weinsäurelösungen verschiedener Konzentration.

Weinsäure %	Wasser %	R	Temperatur 24° C			Lit.
			ϱ_F	ϱ_D	ϱ_C	
10	90	5,94	17,98	13,68	11,25	35
20	80	8,86	15,59	12,37	10,30	
30	70	24,28	13,19	11,07	9,36	
40	60	5,85	10,79	9,77	8,42	
50	50	— 6,06	8,89	8,47	7,47	
60	40	— 30,71	5,99	7,16	6,53	
70	30	— 18,06	3,60	5,86	5,58	

Tabelle 8.

Relative Dispersion der natürlichen Rotationsdoppelbrechung
von Äpfelsäurelösungen verschiedener Konzentration.

Äpfelsäure %	Wasser %	R	Temperatur 20° C			Lit.
			ϱ_F	ϱ_D	ϱ_C	
72,79	27,21	1,27	5,25	2,86	1,86	36
59,02	40,98	1,06	4,26	2,08	1,39	
42,80	57,20	0,36	2,10	0,55	0,20	
34,27	65,73	0,044	1,66	0,07	— 0,19	
33,24	66,76	— 0,36	0,47	— 0,31	— 0,42	
30,02	69,98	— 0,51	0,29	— 0,42	— 0,53	
28,72	71,28	— 0,92	— 0,22	— 0,67	— 0,82	
25,67	74,33	— 1,07	— 0,39	— 0,81	— 0,97	
16,84	83,16	— 1,81	— 0,63	— 1,28	— 1,10	
16,24	83,76	— 2,05	— 0,92	— 1,46	— 1,32	
8,33	91,77	— 3,10	— 1,10	— 1,09	— 1,13	
4,61	95,39	— 11,28	— 2,48	— 1,17	— 1,93	

Sowohl in der Konzentrationsreihe der Weinsäure als auch in derjenigen der Äpfelsäure kommt der aus Formel 22 hervorgehende Grenzwert $R = -3,46$ der optisch-aktiven Leukocyklite vor, bei der Weinsäure für eine Konzentration zwischen 40 und 50 %, bei der Äpfelsäure bei etwa 8 %. Eine praktische Nachprüfung der zugehörigen Interferenzfarben dürfte wegen der geringen spezifischen Drehung, welche die Benutzung von sehr dicken platten- oder keilförmigen Schichten erforderlich macht, nur schwer möglich sein.

Die Konzentrationsreihe der Äpfelsäure ist, wie schon oben angedeutet, von besonderem Interesse, weil in ihr weitere Beispiele zur Prüfung

der Formel 25 vorliegen. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und aus Messungen interpolierten Werten ist, wie aus Tabelle 9 hervorgeht, ungefähr im Bereich zwischen den Wellenlängen der *C*- und *F*-Linie ziemlich gut, abgesehen von dem extrapolierten Wert.

Tabelle 9. Vergleich von berechneten und aus Messungen intrapolierten Werten λ_0 bei Äpfelsäure-Lösungen.

Äpfelsäure %	Wasser %	<i>R</i>	λ_0 berechnet in $\mu\mu$	λ_0 interpoliert in $\mu\mu$
42,80	57,20	0,36	617	738 (extrapoliert)
34,27	65,73	0,044	605	594
33,24	66,76	— 0,36	540	563
30,02	69,98	— 0,51	525	550
28,72	71,28	— 0,92	465	518
25,67	74,33	— 1,07	455	505
16,84	83,16	— 1,81	448	408

Bekanntlich läßt sich die optische Drehung für Natriumlicht einer Lösung von Rohrzucker in Wasser für technische Zwecke durch Kompensation der Drehung mit einer entgegengesetzt wirkenden Quarzkeilkompensation bei Benutzung von weißem Licht recht genau bestimmen, weil die Rotationsdispersion der Rohrzuckerlösungen und des Quarzes nur wenig voneinander abweichen. Einem proportionalen Verlauf der Rotationsdispersion zweier Stoffe entspricht ein ebenfalls proportionaler Verlauf der Dispersion der Rotationsdoppelbrechung, d. h. also die Dispersion der Rotationsdoppelbrechung *R* der betreffenden Substanzen ist gleich. Aus Tabelle 4 entnehmen wir für Quarz $R = 2,81$ und aus Tabelle 6 für Rohrzuckerlösung $R = 2,68$. Die letzte Zahl weicht nur um etwas weniger als 5 % von der ersten ab. Durch Vergleich der in den Tabellen 5 und 6 enthaltenen *R*-Werte mit dem des Quarzes läßt sich schnell feststellen, bei welchen Flüssigkeiten und Lösungen die Drehung für Natriumlicht sich noch mit Hilfe einer Quarzkeilkompensation genügend genau messen läßt. Ohne jedes Bedenken ist dies der Fall bei *d*- α -Pinen und Cholesterin in Äthyläther oder Petroleum, beide mit $R = 2,70$. Nach Versuchen des Verfassers sind, um eine Meßgenauigkeit von $0,1^\circ$ Ventzke = $0,034657^\circ$ Kreis erzielen zu können, Abweichungen vom *R* des Quarzes nach oben um 0,35 etwa und nach unten um 0,25 etwa zulässig. Die Beobachtungen haben sich auf Drehungswerte bis zu ungefähr 22 Kreisgraden erstreckt. Es erwies sich dabei allerdings als erforderlich, das auch gewöhnlich bei Messungen an Rohrzuckerlösungen benutzte Bichromatfilter nach Landolt oder ein entsprechendes Gelatinegelbfilter zwischen der weißen Lichtquelle und dem Polarisationsapparat einzuschalten.

III. Magnetisch optisch-aktive Kristalle.

Das magnetische Drehungsvermögen ändert sich ebenso wie das natürliche in erster Annäherung umgekehrt proportional mit dem Quadrat der Wellenlänge des Lichtes. Ebenso wie die natürliche beruht auch die magnetische Drehung auf dem Auftreten von Doppelbrechung. Für die Dispersion der magnetischen Rotationsdoppelbrechung läßt sich daher eine ganz entsprechende Konstante aufstellen wie für die Dispersion der Doppelbrechung der natürlichen Rotationsdispersion, die im vorigen mit R bezeichnet worden ist. Zum Unterschied von dieser sei die magnetische Konstante mit V bezeichnet. Sie ist also definiert durch die Formel

$$V = \frac{\omega_D \cdot \lambda_D}{\omega_F \cdot \lambda_F - \omega_C \lambda_C} \quad (26)$$

Nach einem von G. Wiedemann¹⁾ ausgesprochenen Gesetz zeigen die natürliche und die magnetische Rotationsdispersion denselben Verlauf. Bei einer Prüfung dieses Gesetzes kommt Disch²⁾ zu folgenden Ergebnissen.

4. Die von G. Wiedemann gefundene Gesetzmäßigkeit wird nur von solchen Substanzen streng befolgt, welche hinsichtlich ihrer Aktivität einheitlich sind.

2. Je strenger eine Substanz jenem Gesetz gehorcht, desto reiner ist sie bezüglich ihrer optischen Aktivität.

3. Die für die natürliche Rotationsdispersion aufgestellten Gleichungen können auch zur Darstellung der magnetischen Drehungsdispersion dienen.

Disch ist danach mit Borel der Ansicht, daß alle Abweichungen von dem Wiedemannschen Gesetz durch optisch-aktive Beimengungen verursacht werden.

Da die magnetische Rotationsdoppelbrechung sich durch entsprechende Gesetze darstellen läßt wie die magnetische Rotationsdispersion selbst, so müßte für die Dispersionen der Doppelbrechung bei natürlicher und magnetischer Drehung das Wiedemannsche Gesetz unter den vorher genannten Bedingungen ebenfalls gelten, d. h. die beiden hier ausgerechneten Konstanten R und V müßten einander gleich sein. Ein Vergleich der in Tabelle 40 zusammengestellten Werte R und V einiger Kristalle zeigt, daß annähernde Gleichheit nur in zwei Fällen besteht, nämlich bei Rohrzucker *A II* und bei Quarz. Allenfalls könnte man noch das Natriumchlorat hinzunehmen.

1) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **82**, 245. 4854. Die Lehre von der Elektrizität. **3**, 4054. 4895.

2) J. Disch, Über Beziehungen zwischen natürlicher und elektromagnetischer Rotationsdispersion. Inaug.-Diss. Freiburg (Breisg.) 4903. Ann. Phys. (4) **12**, 4455. 4903.

Tabelle 40.

Relative Dispersion der magnetischen Rotationsdoppelbrechung einiger Kristalle.

Kristall	R	V	ω_F	ω_D	ω_C	Formel	Temp. °C	Lit.
Rohrzucker II A'	3,06	7,49	0,0440	0,0079	0,0072	$C_{12}H_{22}O_{11}$	20	37
Rohrzucker II A	4,57	4,46	0,0408	0,0070	0,0063		20	37
Strontiumdithionat	2,83	4,20	1,310	0,900	0,778	$S_2O_6Sr \cdot 4H_2O$	25	38
Natriumchlorat	2,97	3,47	0,0432	0,0084	0,0076	ClO_3Na	20	39
Natriumbromat	4,58	3,28	1,359	0,864	0,770	BrO_3Na	25	38
Quarz	2,84	2,78	5,556	3,668	2,933	SiO_2	20	40 a
		2,71	0,02340	0,04664	0,04307		20	40 b
Natriumchlorid	—	0,47	0,0500	0,0328	0,0261	$ClNa$	20	41
		0,41	0,0420	0,0267	0,0274			

Die außerordentlich starke Abweichung zwischen R und V , welche der Rohrzucker in Richtung der optischen Achse $II A'$ aufweist, obwohl in der Richtung von $II A$ nahe Übereinstimmung besteht, braucht nicht auf den Einfluß einer fremden optisch-aktiven Beimengung zurückgeführt werden. Es ist nämlich an und für sich durchaus möglich, daß bei einem monoklinen Kristall ein Unterschied zwischen den Konstanten R und V nur in Richtung der einen und nicht auch in Richtung der andern optischen Achse besteht. Bei den weiteren starken Abweichungen zwischen den R und V der ebenfalls in Tabelle 40 enthaltenen Kristalle Strontiumdithionat, Natriumchlorat und Natriumbromat liegt auch kein Grund vor, sie auf fremde optisch-aktive Beimengungen zurückzuführen. Alle drei Kristalle lassen sich künstlich sehr rein und mit konstantem optischen Drehungsvermögen herstellen. Für das Natriumchlorat wird dies letzte speziell noch dadurch bewiesen, daß die von zwei verschiedenen Beobachtern an Material verschiedener Herkunft gemessenen Drehungswerte, die sich für die C -, D - und F -Linie in Tabelle 4 finden, innerhalb der geringen zu erwartenden Beobachtungsfehler übereinstimmen. Als Folgerung aus dem Zahlenmaterial der Tabelle 40 kann man daher als sicher annehmen, daß das Wiedemannsche Gesetz bei Kristallen nur in manchen Fällen und in bestimmten Richtungen der Lichtfortpflanzung gültig ist.

IV. Magnetisch optisch-aktive Flüssigkeiten und Lösungen.

Die in den Tabellen 41 und 42 zusammengestellten Flüssigkeiten und Lösungen zeigen auch keineswegs eine genaue Übereinstimmung der Größen R und V . Bei den Flüssigkeiten in Tabelle 41 besteht die Über-

einstimmung mit einiger Annäherung. Der in Tabelle 12 enthaltene Kampfer in alkoholischer Lösung zeigt dagegen einen ganz beträchtlichen Unterschied mit $R=4,39$ und $V=27,21$.

Tabelle 11.

Relative Dispersion der magnetischen Rotationsdoppelbrechung einiger Flüssigkeiten.

Flüssigkeit	R	V	ω_F	ω_D	ω_C	Formel	Temp. °C	Lit.
Valeriansäure-äthyl	2,42	3,25	6,83	4,462	3,825	$C_2H_5CH_3CHCOOC_2H_5$	20	42
<i>l</i> -Limonen	2,53	2,35	3,84	2,475	1,90	$C_{10}H_{16}$	22	43
<i>d</i> - α -Pinen	2,70	2,05	3,480	2,291	1,572	$C_{10}H_{16}$		

Tabelle 12.

Relative Dispersion der magnetischen Rotationsdoppelbrechung einiger Lösungen.

Gelöster Stoff	Lösungsmittel (und Gehalt)	R	V	ω_F	ω_D	ω_C	Formel	Temp. °C	Lit.
Limonen	Äthylalkohol 50 %	—	59,4	0,0439	0,0339	0,0320	$C_{10}H_{16}$	20	45
<i>d</i> -Kampfer	Äthylalkohol 50 %	4,39	27,21	0,0176	0,0132	0,0125	$C_{10}H_{16}O$		
<i>d</i> -Weinsäure	Wasser 50 %	—	4,52	0,0164	0,01132	0,0099	$(HOOCCHOH)_2$		
Rohrzucker	Wasser 50 % ¹⁾	2,25	0,0207	0,0126	0,0103		$C_{12}H_{22}O_{11}$		

Die in Abschnitt III festgestellte Tatsache, daß bei einem Kristall, also einer Substanz in fester Form, nämlich dem Rohrzucker, in zwei verschiedenen Richtungen ein ganz verschiedenes Verhalten von R und V stattfindet, gibt für chemisch- und optisch-reine Flüssigkeiten und Lösungen eine andere Erklärung für ein vom Wiedemannschen Gesetz abweichendes Verhalten als die Annahme der Wirksamkeit fremder optisch-aktiver Beimengungen.

In einer Rohrzuckerlösung, allgemein einer Flüssigkeit, welche anisotrope Kristalle mit Drehungsvermögen molekular gelöst oder zerteilt enthält, kommen für die Lichtfortpflanzung alle möglichen Richtungen des Kristallmoleküls zur Geltung. Die Dispersion der Rotationsdoppelbrechung der

1) Für 40—30%.

Lösung wird also gewissermaßen einen bestimmten Mittelwert aus allen Richtungen im Kristall darstellen, welche optisch bzw. magnetisch aktiv wirksam sind. Wenn nun schon im festen Kristall, der bei organischen Stoffen häufig einfach als ein großes Molekül⁴⁾ angesehen werden kann, so starke Unterschiede der Werte R und V in einer Richtung vorkommen, so ist im gelösten oder flüssigen Zustande der betreffenden Kristallsubstanz eine Übereinstimmung beider Konstanten wohl kaum zu erwarten.

Für das Verhalten der Größen R und V ist ferner noch folgender Umstand zu berücksichtigen. Linear polarisiertes Licht, welches eine bestimmte Kristall- oder Flüssigkeitsschicht in Richtung und Gegenrichtung durchläuft, erfährt überhaupt keine Drehung seiner Polarisations-ebene, wenn natürliche Drehung wirksam ist. Bei der magnetischen Drehung wächst dagegen unter den gleichen Umständen der Betrag, um den die Polarisations-ebene gedreht wird, auf das Doppelte. Aus Gründen der Wahrscheinlichkeit ist in einer Lösung der Durchgang des Lichtstrahles in Richtung und Gegenrichtung zwar nicht desselben Kristalles, aber von entgegengesetzt gerichteten, in Richtung des Lichtstrahles hintereinander liegenden Kristallmolekülen mit einer bestimmten Häufigkeit zu erwarten. Bei natürlicher Drehung tritt infolgedessen eine Verminderung der absoluten Drehungswerte ein; bei magnetischer Drehung jedoch nicht. Eine vorhandene Dispersion der Drehungswerte für die F - und C -Linie erfährt durch die genannten Vorgänge keine Änderung und macht sich deshalb im Verhältnis zu dem Drehungsbetrage für Natriumlicht bei der natürlichen Drehung stärker geltend als bei der magnetischen. Mit andern Worten die Größe R für die natürliche Drehung wird durch die angeführte Ursache gegenüber der entsprechenden Größe V für die magnetische Drehung verkleinert. Ursprüngliche Gleichheit beider im festen Zustande wird demnach in der Lösung aufgehoben. Die letzte Überlegung gilt im Prinzip natürlich auch für Flüssigkeiten.

Zusammenfassung.

Zur zahlenmäßigen Bestimmung der Dispersion der natürlichen Rotationsdoppelbrechung im sichtbaren Spektrum wurde eine aus den spezifischen Drehungen und den Wellenlängen für die C -, D - und F -Linie berechnete Konstante $R = \frac{\varrho_D \cdot \lambda_D}{\varrho_F \cdot \lambda_F - \varrho_C \cdot \lambda_C}$, die reziproke relative Dispersion der Rotationsdoppelbrechung, eingeführt. Diese eignet sich zur Charakterisierung der im polarisierten Licht auftretenden Interferenzfarbenfolgen

4) Vgl. z. B. P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin 1923, 200 "

optisch-aktiver Stoffe. Es wird mit ihrer Hilfe nachgewiesen, daß bestimmte Interferenzfarbenreihen, welche Kristalle mit gewöhnlicher Doppelbrechung im polarisierten Licht zeigen, mehr oder weniger weitgehend identisch sind mit den Interferenzfarbenfolgen der meisten hinsichtlich ihrer Dispersion zahlenmäßig untersuchten optisch-aktiven Substanzen. Ferner zeigt sich, daß in den meisten bisher beobachteten Fällen die Interferenzfarben optisch-aktiver Keilpräparate zwischen gekreuzten bzw. parallelen Nicols praktisch identisch sind mit den an einer planparallelen Platte der gleichen Stoffe bei Drehung des Analysators auftretenden Interferenzfarben. Für Kristalle mit Dispersionskurven der spezifischen Drehung, welche im sichtbaren Spektrum durch Null gehen, wird eine Formel zur Berechnung der R -Werte aus der Lage des Nulldurchganges im Spektrum abgeleitet. Die Formel wird durch eine Reihe von Beispielen bestätigt, die aus Beobachtungsergebnissen abgeleitet sind. Die Existenz von theoretisch möglichen optisch-aktiven Leukocykliten, in Form von Lösungen, wird nachgewiesen. Außer zur Charakterisierung der Interferenzfarbenfolgen kann die Konstante R auch zur bequemen Auffindung solcher optisch-aktiver Stoffe dienen, bei welchen eine genügend genaue Messung der Drehung für Natriumlicht mit Hilfe einer Quarzkeilkompensation und mit Anwendung von weißem Licht möglich ist.

Für die Dispersion der magnetischen Rotationsdoppelbrechung wird eine dem R entsprechende Konstante V aufgestellt und nachgewiesen, daß Gleichheit von R und V , welche durch das Wiedemannsche Gesetz gefordert wird, im allgemeinen weder bei Kristallen noch bei Flüssigkeiten besteht. Das Verhalten der R und V bei den Kristallen gibt eine andere Erklärungsmöglichkeit für ein vom Wiedemannschen Gesetz abweichendes Verhalten von flüssigen und gelösten Stoffen als die Annahme von optisch-aktiven Verunreinigungen.

Göttingen, im Mai 1929.

Literaturunterlagen zu dem Zahlenmaterial der Tabellen 4, 5—8, 10—12.

1. W. Voigt, Phys. Z. **9**, 589. 1908. II A \perp Spaltfläche.
2. P. Groth, Chem. Krist., II. Teil. Leipzig 1908. 480.
3. W. Voigt, Phys. Z. **9**, 588. 1908.
4. L. Longchambon, C. r. **178**, 954. 1924.
5. C. E. Guye, C. r. **108**, 349. 1889.
6. H. Rose, N. J. Min. Beil.-Bd. XXIX, 86. 1909.
- 7a. J. Stefan, Wien. Ber. **50**, II., 380. 1864. Pogg. Ann. **122**, 634. 1864.
- 7b. Soret und Sarasin, C. r. **95**, 635. 1882.
- 7c. V. v. Lang, Wien. Ber. **74**, II, 209. 1876.
- 7d. O. J. Broch, Repert. d. Phys. **7**, 94, 113. 1846. Ann. chim. phys. (3) **34**, 449. 1852.

- 8—11. H. Rose, N. J. Min. Beil.-Bd. XXIX, 84, 84, 89, 80. 1909.
12. L. Longchambon, C. r. **175**, 474. 1922.
13. L. Longchambon, C. r. **178**, 4828. 1924.
14. Winter, Z. phys. Chem. **41**, 479. 1902.
15. Wendell, Wied. Ann. **66**, 4159. 1898.
16 a u. b. R. W. Roberts, J. H. Smith u. S. S. Richardson, Phil. Mag. 912. 1922.
17. J. Disch, Ann. Phys. (4) **12**, 1155. 1903.
18. Gennari, Z. phys. Chem. **19**, 430.
19. G. Wiedemann, Pogg. Ann. **82**, 222.
20. Schütz und Marckwold, Ber. **29**, 52.
21. T. M. Lowry und J. O. Cutter, J. chem. Soc. **127**, 604. 1925.
22 a u. b. H. Rupe und H. Schmid, Helv. chim. Acta. **5**, 437. 1922.
23. Krecke, Arch. Néerland VII.
24. Hoppe-Seyler, J. prakt. Chem. (4) **89**, 267.
25. Lindemeyer, J. prakt. Chem. (4) **90**, 323.
26. J. Stefan, Ber. Wien. Akad. **52**, II, 486.
27. Hoppe-Seyler, J. prakt. Chem. (4) **89**, 269.
28. Hoppe-Seyler, J. prakt. Chem. (4) **89**, 274.
29. Nasini, Atti. Linc. Mem. (3) **13**, 1882.
30. Hoppe-Seyler, J. prakt. Chem. (4) **89**, 264.
31. G. Wiedemann, Pogg. Ann. **82**, 222.
32. A. Gumprich, Phys. Z. **24**, 434. 1923.
33. T. M. Lowry und J. O. Cutter, J. chem. Soc. **127**, 604. 1925.
34. N. Wedeneewa, Ann. Phys. **72**, 422. 1923.
35. Arndtsen, Ann. Chim. phys. (3) **54**, 403. Pogg. Ann. 405, 312.
36. Nasini und Gennari, Z. phys. Chem. **19**, 413. 1896.
37. W. Voigt, Phys. Z. **9**, 590. 1908.
38. J. Dahlen, Z. wiss. Phot. **14**, 345. 1915.
39. W. Voigt, Phys. Z. **9**, 588. 1908.
40 a. J. Disch, Ann. Phys. (4) **12**, 1155. 1903.
40 b. Borel, Arch. phys. nat. (4) **16**, 469. 1903.
41. U. Meyer, Ann. Phys. (4) **30**, 622, 625. 1909.
42. J. Disch, Ann. Phys. (4) **12**, 1155. 1903.
43. R. W. Roberts, J. H. Smith u. S. S. Richardson, Phil. Mag. 912. 1922.
44. E. O. Hulbert, Astrophys. J. **54**, 116. 1921.

Eingegangen den 22. Mai 1929.

XIII. The Structure of Andalusite, Al_2SiO_5 .

By

W. H. Taylor, Manchester University.

(With 3 figures.)

Introduction.

The three naturally-occurring forms of Al_2SiO_5 form an interesting series of crystals for analysis, since they may be expected to reveal some fundamental differences in the mode of arrangement of the positive ions in the interstices of the grouping of large oxygen ions which have such a powerful influence on the crystalline properties.

The structures of two members of the series, cyanite¹⁾ and sillimanite²⁾, have already been determined; the present paper describes the structure of andalusite, and summarizes the interesting points of similarity, in the three structures, as well as the features which differentiate them.

All the specimens of andalusite used in this work are from Brazil. The crystal used for the photographic work is a fragment of a clear dark-green crystal shewing some trace of pleochroism, and of density 3.44. I am indebted to L. J. Spencer, F.R.S., for the use of larger crystals (water worn specimens from the gem gravels of Brazil), which are clear and transparent, light green when viewed in a direction normal to the *c*-axis and red when viewed along the *c*-axis. The density was found to be 3.45.

The experimental data has been obtained from rotating crystal photographs taken with a small crystal and analysed by graphical methods; the relative blackness of the spots has been estimated by eye and from this the relative intensity of reflection by the different planes has been deduced. In the case of planes with indices of the types (00*l*), (*h*00), (0*k*0), (*h**k*0), the data obtained in this way from photographs has been supplemented by qualitative measurements made on the ionisation spectrometer. These confirmed the photographic results in every case, and served to extend the range of the experimental data beyond the limits possible in the photographic method.

1) St. Náray-Szabó, W. H. Taylor, and W. W. Jackson — a recent paper in Z. Krist. 2) W. H. Taylor, Z. Krist. 68, 503, 1928.

Since the experimental data is entirely qualitative, the precise values of the parameters defining the atomic positions cannot be found with certainty. Experience has proved, however, that a structure obtained in the way to be described is sufficiently accurate to reveal all its essential features. As far as the final structure is concerned, the application of the quantitative method may be regarded as a refinement; the advantages of the quantitative method in the earlier stages of the analysis have been described elsewhere¹⁾.

The unit cell and space group.

Crystallographic data assign andalusite to the holohedral class of the orthorhombic system, the axial ratios being given by Des Cloiseaux²⁾ as

$$a : b : c = 0,9864 : 1 : 0,7025.$$

The only X-ray examination of which I have any record is that of Mark and Rosbaud³⁾, who also examined the other forms of Al_2SiO_5 . For andalusite they find a unit cell with dimensions

$$a = 7,90 \text{ \AA} \quad b = 7,90 \text{ \AA} \quad c = 5,55 \text{ \AA},$$

and they assign the space group V_h^{12} , their data being taken entirely from rotating-crystal photographs.

Measurements made on the ionisation spectrometer confirm fairly satisfactorily the values given above; the mean of several measurements on different crystal specimens leads to the following values for the axial lengths:

$$a = 7,76 \pm 0,03 \text{ \AA}, \quad b = 7,90 \pm 0,03 \text{ \AA}, \quad c = 5,56 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

The density being 3,4—3,2, the unit cell with these dimensions contains four molecules of Al_2SiO_5 . Analysis of a number of photographs determines the space group as V_h^{12} in agreement with Mark and Rosbaud's results.

The symmetry elements of V_h^{12} are as follows, the origin of co-ordinates being at a symmetry-centre at the centre of the unit cell⁴⁾:

Symmetry-centres: $0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\ 0\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}; 0\ 0\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0; 0\ \frac{1}{2}\ 0, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$.

Digonal Rotation Axes: $(001)_{00}, (001)_{\frac{1}{2}}, (001)_{\frac{1}{2}}, (001)_{0\frac{1}{2}}$.

Digonal Screw Axes: $(010)_{\frac{1}{2}}, (010)_{-\frac{1}{2}}, (040)_{\frac{1}{2}}, (040)_{-\frac{1}{2}},$
 $(100)_{\frac{1}{2}}, (100)_{-\frac{1}{2}}, (100)_{\frac{1}{2}}, (100)_{-\frac{1}{2}}$

Reflection Planes: $(001)_0, (001)_{\frac{1}{2}}$

1) W. L. Bragg and J. West, Z. Krist. **69**, 439, 1928. 2) Cf. Dana, Mineralogy, 496. 3) Mark and Rosbaud, N. J. Min. **54**, A, 427, 1926. 4) Cf. Niggli, Geom. Krist. d. Disk. 498.

$$\begin{aligned} \text{Glide Planes: } (010)_{\frac{1}{2}} \quad (0\bar{1}0)_{-\frac{1}{2}} \quad \text{with glide } \frac{a}{2} + \frac{c}{2} \\ (100)_{\frac{1}{2}} \quad (1\bar{0}0)_{-\frac{1}{2}} \quad \text{with glide } \frac{b}{2} + \frac{c}{2} \end{aligned}$$

An atom in the general position is converted into a group of eight equivalent atoms, by the operation of the symmetry elements, and if this group is represented by one member having the coordinates $(x \ y \ z)$ (measured from a centre of symmetry at the centre of the cell as origin of coordinates), then the contribution of the eight equivalent atoms to the reflection from the plane (hkl) is given by the expression

$$S = 8A \cos(\bar{h} + k + l\pi/2 + h\theta_1) \cos(\bar{h} + k + l\pi/2 + k\theta_2) \cos(l\theta_3)$$

in which A represents the contribution of a single atom, and

$$\theta_1 = 2\pi \frac{x}{a}, \quad \theta_2 = 2\pi \frac{y}{b}, \quad \theta_3 = 2\pi \frac{z}{c}.$$

If $(h + k + l)$ is even, the expression takes the form

$$S = 8A \cos h\theta_1 \cos k\theta_2 \cos l\theta_3.$$

If $(h + k + l)$ is odd, the expression takes the form

$$S = 8A \sin h\theta_1 \sin k\theta_2 \cos l\theta_3.$$

The " $8A$ " in the expression for S is altered to $2A$ if the typical atom lies at a symmetry-centre, and to $4A$ if the typical atom lies on a reflection plane or on a digonal rotation axis.

The determination of the structure resolves itself, from this point, into finding positions for the four silicon atoms, eight aluminium atoms, and twenty oxygen atoms, in the unit cell, in accordance with the symmetry elements of the space group, which explain the observed diffraction data.

The determination of the structure.

(1) The length of the c -axis and the arrangement of reflection planes at heights $(001)_0$, $(00\bar{1})_{\frac{1}{2}}$, in the unit cell, suggests that it will be easy to fix the atomic positions in the c -direction; for the distance between successive reflection planes (2.78 \AA) is only slightly greater than the diameter of an oxygen atom (2.7 \AA approximately), so that an oxygen atom must either be on the reflection planes or almost exactly midway between.

There are only four silicon atoms in the cell; they must therefore be at two pairs of symmetry centres, or on digonal axes, or on reflection planes. If the silicon atom is to be surrounded by a tetrahedral group of oxygen atoms, it cannot be at a symmetry centre, and there is no room between successive reflection planes for an (SiO_4) group

placed on a digonal rotation axis. The silicon atoms must therefore be all of the same kind and lie on the reflection planes, and the tetrahedral group surrounding the silicon atom consists of two oxygen atoms lying on the reflection plane, together with a pair of oxygen atoms above and below the reflection plane and touching in that plane (Fig. 4). If we assume that the (SiO_4) groups in the structure are independent, the two oxygen atoms of the group which lie on the reflection planes must be members of different sets of four equivalent atoms; if the (SiO_4) groups are arranged in pairs which share one corner, the oxygen atom at this corner must be at a symmetry centre; if the tetrahedral groups are

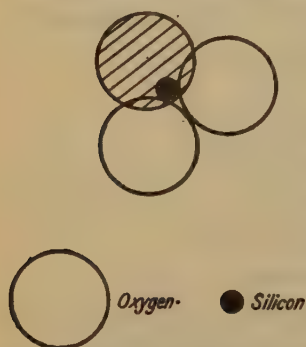


Fig. 4. Arrangement of tetrahedral O_4 group about a silicon atom lying on a reflection plane parallel to the plane of the diagram. The shaded oxygen atoms lie at distances 1.35 \AA above and below the reflection plane, touching in it, and the unshaded oxygen atoms lie on the plane.

arranged in pairs which share an edge, the oxygen atoms held in common are members of the same set of four atoms. The last arrangement is highly improbable in a structure with the oxygen: silicon ratio five to one, and either of the other arrangements requires that eight oxygen atoms are placed on the reflection planes and eight midway between.

There remain four oxygen atoms and eight aluminium atoms to which parameters in the c -direction must be assigned. The oxygen atoms may be either on the reflection planes or on the rotation axes and midway between the planes, and the aluminium atoms may be either entirely on the reflection planes, or entirely on the rotation axes, or half on the planes and half on the axes, or in a general (eightfold) position. In any case, if the aluminium atoms are not on

the reflection planes, they will be very nearly midway between; otherwise two such atoms would approach more closely than is reasonably probable, since the reflection planes are 2.8 \AA apart.

In Table I the observed relative intensities of the (002) spectra are compared with the F -values calculated for the various arrangements which are possible according to the argument given above. Only two arrangements (those called A_1 and A_7) show satisfactory agreement, and the evidence is slightly in favour of A_7 , in which the aluminium atoms are partly on the reflection planes and partly on the rotation axes.

(2) An attempt to arrange the atoms, in the unit cell, in accordance with parameters in the c -direction given in arrangement A_1 above, shows that it is impossible to obtain any atomic arrangement which looks at all reasonable or gives a uniform distribution of the ions.

Table I.

Comparison of observed and calculated intensities of (001) spectra.

Arrangement	Atoms on reflection planes	Atoms midway between planes	F values					
			002	004	006	008	0.0.10	0.0.12
A_1	4 $Si+8 O$	12 $O+8 Al$	-57	+140	-22	+40	-7	+16
A_2	4 $Si+4 Al+8 O$	12 $O+4 Al$	+15	+140	+14	+40	+8	+16
A_3	4 $Si+8 Al+8 O$	12 O	+88	+140	+50	+40	+23	+16
A_4	4 $Si+12 O$	8 $O+8 Al$	-10	+140	-10	+40	-4	+16
A_5	4 $Si+12 O$	8 $O+3 Al$	-10	+140	-10	+40	-4	+16
A_6	4 $Si+8 Al+12 O$	8 O	+137	+140	+62	+40	+26	+16
A_7	4 $Si+4 Al+12 O$	8 $O+4 Al$	+64	+140	+26	+40	+11	+16
Values of $\sin \theta$			0.128	0.255	0.383	0.511	0.639	0.766
Observed relative intensities			vs	vs	mv	m	vw	w

The relative intensities quoted are from ionisation spectrometer measurements.

The values of $\sin \theta$ correspond to MoK_α radiation with $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$.

Taking the other arrangement (A_7 above), we have to determine the parameters in the a - and b -directions, for one group of four silicon atoms and one group of four aluminium atoms lying on the reflection planes, for one group of eight oxygen atoms in a general position midway between the reflection planes, and for twelve oxygen atoms lying on the reflection planes. The most probable arrangement of oxygen atoms around the aluminium atoms lying on rotation axes is suggested at once by the space group symmetry; each of these aluminium atoms is surrounded by an octahedron of oxygen atoms, successive octahedra sharing one edge — i. e. sharing two oxygen atoms which lie on a reflection plane.

So far as I am aware, the only silicate structure yet determined, in which the aluminium atom is not closely surrounded by an octahedron of oxygen atoms, is that of sillimanite¹⁾, in which one half the aluminium atoms lie on reflection planes and each of these atoms is surrounded by an oxygen group which may be regarded as a distorted octahedron but is more probably a slightly opened tetrahedral group of four atoms (see also a later section of this paper). We may therefore reasonably expect that the aluminium atoms lying on the reflection planes

1) W. H. Taylor, Z. Krist. 68, 503, 1928.

in andalusite will be surrounded by either six or four oxygen atoms; we have already assumed the existence of tetrahedral (SiO_4) groups, which will very probably be independent, or may possibly be arranged in pairs which share one corner, so that if these assumptions are correct it ought not to be difficult to find the correct atomic arrangement, by reason of the high symmetry of the space-group.

As a preliminary test, a set of reflections from planes with low indices of all types — such as (200), (020), (110), (120), (210), (220), (101), (011), (202), (022), (112), (122), (212), (222), — is chosen; any proposed structure must shew a rough correspondence between the observed intensities and the calculated F values. After many trials I have failed to find any structure, based on the assumptions detailed above, which satisfies the data selected for a preliminary test. There must then be something unjustified in the assumptions, and some other line of attack is needed.

In a recent paper¹⁾ a method of exclusion based on quantitative measurements of intensity of reflection has been applied, to fix limits within which the heavier atoms of the unit cell must be found. The same general method can be applied to this structure, although of course the results obtained from considerations of this kind are much less exact, and less reliable, when the data available is entirely qualitative. The result of this attempt is to indicate fairly definitely certain possible positions for the silicon and aluminium atoms lying on the reflection planes, so that it remains to find a grouping of the oxygen atoms about silicon and aluminium atoms supposed placed in the positions indicated, which will account for the observed intensities of reflection. The assumption that silicon atoms are surrounded by tetrahedral groups of oxygen atoms is probably the least open to objection, and may be used again as a guide; no assumption is made with regard to the oxygen grouping around the aluminium atoms on the reflection planes, but it does not seem possible to place any but an octahedral group around the aluminium atoms which are located on the rotation axes.

A few trials show that one arrangement of the atoms gives a very satisfactory agreement between observed and calculated intensities in the case of those reflections (with low indices) used as a preliminary test. It remains to be seen whether this structure, modified if necessary by the introduction of small changes in the values of the parameters, can explain satisfactorily the large mass of observational data available from the analysis of several rotation photographs.

1) B. Warren and W. L. Bragg, *Z. Krist.* **69**, 468, 4928.

(3) The curious and unexpected form of the group of oxygen atoms which surrounds each aluminium atom lying on the reflection planes (the oxygen grouping is discussed below), makes it desirable to carry out a thorough test of the proposed structure. About 160 planes have

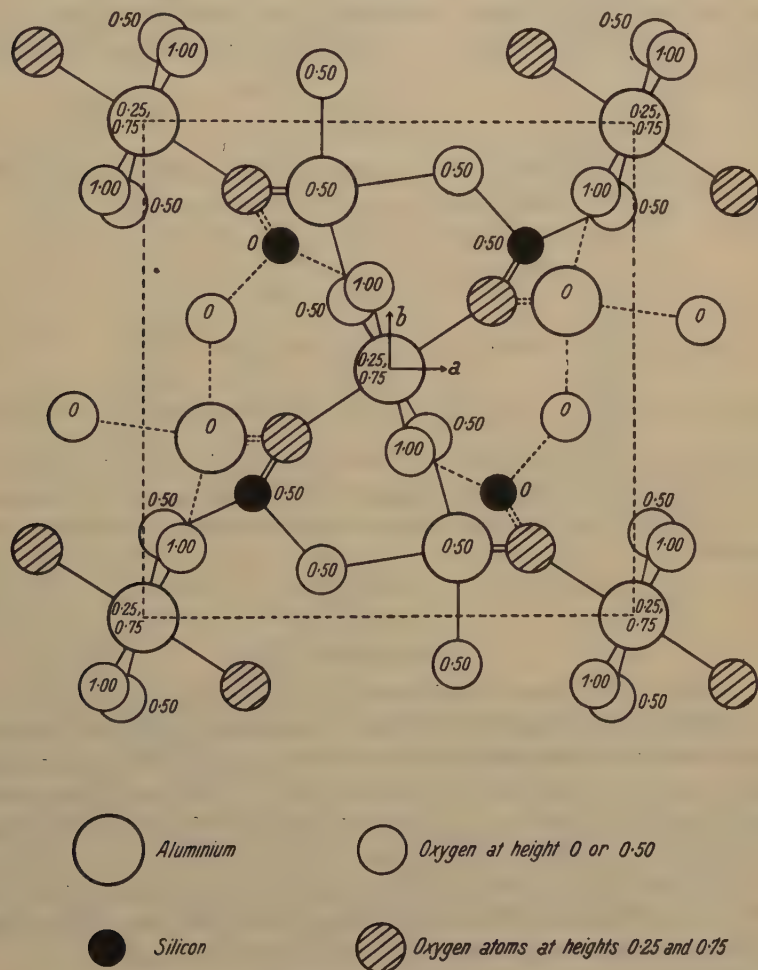


Fig. 2. The structure of andalusite viewed parallel to the c -axis. The figures give the heights of the atoms, as fractions of the c -axis above a base-plane in the plane of the diagram. The origin of coordinates used in Table II is a centre of symmetry at the centre of the unit cell, and so at height 0.50 in this diagram. The positive direction of the c -axis is normally upward from the plane of the diagram. The nature of the oxygen group which surrounds each positive ion is brought out clearly in this method of representation.

been examined, and no serious disagreement found anywhere; the striking features of the spectra are faithfully reproduced in the F -values calculated, and it is therefore highly probable that the structure proposed is correct.

The coordinates of the atoms in the unit cell are given in Table II, and in Table III is collected a selection of the planes examined. Fig. 2 shows the structure viewed in a direction parallel to the c -axis of the crystal.

Table II.
Coordinates of atoms in unit cell of andalusite.

Atom	Number in cell	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
O_A	4	+ 0,08	- 0,14	0
O_B	4	+ 0,04	- 0,17	+ 0,50
O_C	4	+ 0,14	+ 0,40	0
O_D	8	+ 0,24	+ 0,44	+ 0,25
Si	4	+ 0,28	+ 0,25	0
Al_I	4	0	0	+ 0,25
Al_{II}	4	- 0,14	+ 0,36	0

The origin of coordinates is a symmetry centre at the centre of the unit cell

The angular coordinates used in calculating structure factors are given by the expressions

$$\theta_1 = 2\pi \frac{x}{a}$$

$$\theta_2 = 2\pi \frac{y}{b}$$

$$\theta_3 = 2\pi \frac{z}{c}.$$

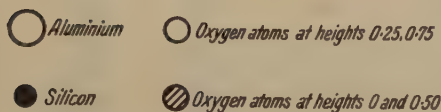
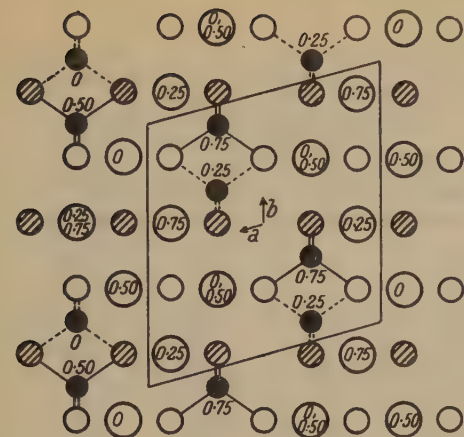
Discussion.

The most interesting single feature of the structure is the grouping of oxygen atoms around the aluminium atoms which lie on the reflection planes, but as the real importance of the analysis lies in the relationship between cyanite, sillimanite, and andalusite, it is proposed to compare these three structures and to point out the essential differences which distinguish the members of the series.

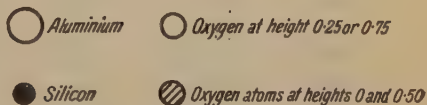
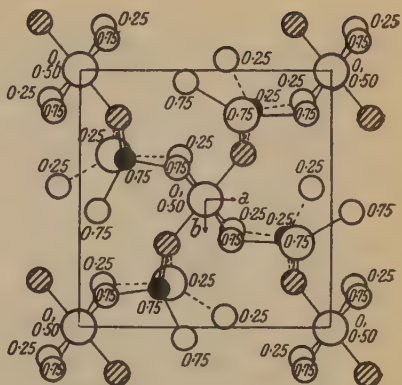
In Figure 3 the three structures are collected for comparison; in each case the structure is supposed to be viewed along the c -axis, which of course has nearly the same value for all the crystals-viz.

5,56 Å for cyanite, 5,74 Å for sillimanite, 5,56 Å for andalusite.

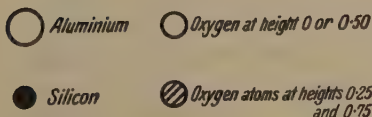
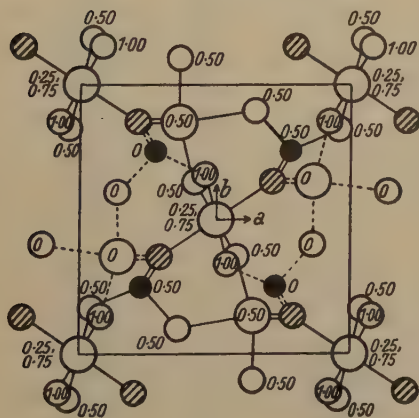
The structure of andalusite may best be understood if it is pointed out that passing through the corners of the unit cell, and through its centre, are columns of octahedra formed by oxygen atoms, and surrounding aluminium atoms. The octahedra form continuous chains parallel to the c -axis, for successive octahedra share two oxygen atoms which lie



The centre of symmetry at the centre of the unit cell is at height 0.50.
Cyanite.



There are reflection planes of symmetry parallel to (001) at heights 0.25, 0.75.
Sillimanite.



There are reflection planes of symmetry parallel to (001) at heights 0, 0.50, 1.00.
Andalusite.

Fig. 3.

The structures of cyanite, sillimanite, and andalusite, viewed in a direction parallel to the c -axes in each case. The directions of the a - and b -axes are indicated and the unit cell is outlined, in each crystal. The figures give the heights of the atoms, as fractions of the c -axis, above the plane of the diagram taken as base plane.

Table III.

Comparison between observed and calculated intensities of reflection.

Indices	$\sin \theta$	Observed Intensity	Structure Factor			Approx. F -value
			Oxygen	Silicon	Aluminium	
410	.064	4	+ 3,4	0	+ 2,4	+ 52
044	.078	4	- 2,7	0	- 2,6	- 47
404	.079	5	+ 2,2	- 0,7	+ 2,6	+ 37
030	.090	2	- 2,7	- 4,0	+ 3,3	- 34
444	.094	2 or 3	+ 4,2	+ 3,9	- 2,3	+ 28
200	.092	2	- 4,9	- 3,8	+ 3,3	- 22
420	.104	3 or 4	+ 2,0	0	+ 3,0	+ 44
240	.102	3 or 4	+ 4,0	- 4,4	- 3,0	- 37
002	.128	5	+ 4,0	+ 4,0	0	+ 64
220	.129	5 or 6	- 4,2	+ 3,8	+ 4,4	+ 67
430	.142	2	- 8,0	0	+ 6,2	+ 10
224	.143	4	- 5,2	0	+ 3,9	+ 5
442	.143	3 or 4	+ 0,7	0	- 5,6	- 46
340	.144	5	+ 0,9	0	+ 6,2	+ 64
034	.149	2 or 3	+ 4,6	0	+ 3,5	+ 38
022	.156	5	0	- 4,0	- 4,7	- 76
202	.157	nil	+ 12,0	- 3,8	- 4,7	- 42
344	.158	3	+ 0,6	- 3,5	- 4,5	- 44
422	.163	3 or 4	- 13,2	0	+ 3,0	- 42
242	.163	3 or 4	- 5,0	- 4,4	- 8,0	- 63
040	.180	4	- 16,4	+ 4,0	+ 0,2	- 40
222	.184	nil	- 3,6	+ 3,8	- 3,9	- 42
400	.183	3	+ 0,8	+ 3,0	+ 0,2	+ 30
440	.186	4	- 3,4	0	- 4,0	- 24
440	.183	4 or 2	- 14,9	+ 2,6	+ 4,0	- 20
432	.194	2	- 4,4	0	- 4,8	- 33
330	.192	4	+ 0,8	0	+ 4,0	+ 44
342	.193	nil	+ 8,4	0	- 4,8	+ 20
043	.197	3	- 2,7	0	- 2,6	- 32
444	.199	4 or 2	+ 4,4	0	+ 2,4	+ 22
334	.203	4	- 0,4	+ 3,5	- 4,0	+ 20
042	.224	2 or 3	- 4,3	+ 4,0	- 7,8	- 30
402	.223	6	- 7,2	+ 3,0	- 7,7	- 58
442	.225	nil	+ 2,2	0	- 4,0	+ 4
442	.227	nil	- 4,4	+ 2,6	+ 4,0	+ 22
450	.229	3	+ 2,6	0	+ 4,9	+ 44
332	.234	3 or 4	- 4,4	0	- 7,0	- 62
540	.233	4	+ 4,6	0	+ 4,9	+ 49
054	.234	nil	+ 0,6	0	+ 4,4	+ 42
033	.234	4 or 2	+ 4,6	0	+ 3,5	+ 29
303	.236	2	- 5,9	+ 2,0	- 3,5	- 28

Table III (Continued).

Indices	$\sin \theta$	Observed Intensity	Structure Factor			Approx. F -value
			Oxygen	Silicon	Aluminium	
313	.240	3	+ 0,6	- 3,5	- 4,5	- 34
{ 544	.242	6	- 0,8	+ 2,6	+ 2,9	+ 36
{ 501			- 5,5	- 3,1	- 4,4	- 51
004	.255	8	+ 20,0	+ 4,0	+ 8,0	+ 140
440	.257	6	- 0,5	+ 3,0	+ 7,5	+ 70
452	.263	2	+ 4,0	0	- 3,1	- 40
542	.266	4 or 2	- 5,3	0	- 3,4	- 35
443	.269	4	+ 4,4	0	+ 2,4	+ 18
060	.270	3	+ 6,5	- 4,0	+ 6,0	+ 34
333	.272	2	- 0,4	+ 3,4	- 4,0	+ 17
534	.273	4	- 4,9	- 2,6	+ 4,9	- 49
460	.274	3	- 3,6	0	- 2,6	- 25
600	.274	3	- 4,9	- 2,0	+ 6,0	+ 49
640	.278	2	0	- 3,4	+ 2,6	- 8
442	.287	3	+ 7,0	+ 3,0	- 0,5	+ 34
062	.298	3 or 4	- 4,5	- 4,0	- 2,0	- 40
543	.302	3	- 0,8	+ 2,6	+ 2,9	+ 32
462	.302	nil	+ 9,9	0	- 2,6	+ 8
602	.303	4	- 4,9	- 2,0	- 2,0	- 29
642	.306	nil	- 12,3	- 3,4	+ 2,6	- 33
044	.312	4	- 16,4	+ 4,0	+ 0,2	- 40
404	.314	4	+ 0,8	+ 3,0	+ 0,2	+ 22
470	.318	4 or 2	+ 8,5	0	+ 4,5	+ 27
550	.324	4	- 2,4	0	+ 3,5	+ 14
045	.322	4	- 2,7	0	- 2,6	- 10
740	.323	? trace	- 11,2	0	+ 4,5	- 44
472	.343	4 or 2	+ 4,5	0	- 6,5	- 25
742	.348	2 or 3	- 4,2	0	- 6,5	- 35
734	.353	4	- 0,4	+ 4,4	+ 0,4	+ 10
080	.360	6	+ 7,9	+ 4,0	+ 7,1	+ 70
444	.362	3	- 2,8	+ 3,0	+ 7,5	+ 48
480	.362	nil	+ 5,9	0	+ 2,0	+ 20
300	.366	3 or 4	- 5,8	+ 0,7	+ 7,1	+ 23
840	.369	trace	- 4,7	+ 3,9	- 2,4	+ 4
006	.383	4 or 2	+ 4,0	+ 4,0	0	+ 26

The values of $\sin \theta$ correspond to the wave length $\lambda = 0,740 \text{ \AA}$ (MoK_{α}).

The observed intensities are arranged on an arbitrary scale in which 8 or 7 is very strong, 6 or 5 strong, 4 or 3 medium, 2 or 1 weak.

on a reflection plane. These chains, which include one half of the aluminium atoms in the unit cell, are bound together by the remaining positive ions; each silicon atom is surrounded by a tetrahedral group of oxygen atoms, and each aluminium atom (which lies on a reflection plane) is inside a symmetrical group of five oxygen atoms, three being arranged around it equatorially and one at each pole.

In sillimanite there are continuous chains of octahedra, parallel to the *c*-axis, containing one half of the aluminium atoms in the unit cell and located in almost exactly the same positions as in andalusite; the difference between andalusite and sillimanite lies in the different arrangement of the remaining positive ions which link together the chains of octahedra. In sillimanite each silicon atom is surrounded by a tetrahedron of oxygen atoms, and each aluminium atom (which lies on a reflection plane) by an oxygen grouping which may be regarded as either a very distorted octahedron or a slightly opened tetrahedron. It is very probable that the latter view represents the true state of affairs so that one half of the aluminium atoms are surrounded by tetrahedra of oxygen atoms, but in the work on sillimanite it was difficult to determine the precise form of this oxygen group.

The special feature of the cyanite structure is the arrangement of the oxygen atoms in cubic close packing, but the continuous columns of octahedra, surrounding half the aluminium atoms in the cell and parallel to the *c*-axis, are still to be distinguished. Each silicon atom is surrounded by a tetrahedron of oxygen atoms, and each of the remaining aluminium atoms by an octahedron of oxygen atoms, and these positive ions bind together the whole structure which would appear to be based, in the first place, on the columns of octahedra which are present in all three modifications of Al_2SiO_5 .

The relations existing between the three members of this series may then be summarized as follows: — Half the aluminium atoms in each crystal are contained in octahedra of oxygen atoms which form continuous columns parallel to the (short) *c*-axis of the crystal, the silicon atoms in each crystal are at the centres of tetrahedral groups which do not hold any oxygen atoms in common, while the remaining aluminium atoms are surrounded by symmetrical groups containing six, five, and four oxygen atoms in cyanite, andalusite and sillimanite respectively. The arrangement of continuous chains of octahedra in sillimanite and andalusite brings out clearly the pseudotetragonal aspect of the structure; the same feature also probably accounts for the fact that sillimanite sometimes occurs "associated in parallel growths with andalusite" (Dana).

The discovery that an aluminium atom may be surrounded by six, five, or four oxygen atoms, is of great interest. On theoretical grounds it has been predicted¹⁾ that the aluminium atom may have a coordination number either six or four, but the discovery of a group containing five oxygen atoms is unexpected. Of course, it may be said that one of these five oxygen atoms does not really "belong" to the aluminium atom, but since the positive ion is nearly equidistant from all the five surrounding oxygen atoms, there does not seem to be any justification for adopting this attitude.

Pauling²⁾ has recently given a most interesting rule which determines the distribution of valencies in ionic compounds, and has applied the rule to a number of crystals for which structures have already been determined. In accordance with this rule, the sum of the valency bonds between surrounding positive ions and a given oxygen ion, is equal to 2; in cyanite (which is close-packed) the rule is obeyed exactly, and in andalusite and sillimanite it is approximately true for any given oxygen ion, and of course true on the average for all the oxygen ions in the structure.

Mineralogists have related the axial ratios of andalusite to those of topaz; thus for andalusite

$$a : b : c = 0,9864 : 4 : 0,7025, \text{ so that } \frac{1}{2}b : a : \frac{2}{3}c = 0,5070 : 4 : 0,4749$$

while for topaz the crystallographic ratios³⁾ are

$$a : b : c = 0,5285 : 4 : 0,4770$$

I am unable to suggest any reason for this numerical relationship, beyond the fact that the absolute length of the c -axis of topaz bears a simple relation to the length of the c -axis in andalusite. Thus $c = 8,38 \text{ \AA}$ for topaz⁴⁾ and $c = 5,56 \text{ \AA}$ for andalusite; the ratio $\frac{8,38}{5,56} = \frac{3}{2}$ very nearly.

This arises from the arrangement of the oxygen atoms, in both crystals, in layers parallel to (001) which are approximately $4,4 \text{ \AA}$ apart. The andalusite cell contains four such layers, the topaz cell six. The relationship which exists between the ratio $a : b$ for topaz, and $\frac{1}{2}b : a$ for andalusite, is not an exact one, and does not appear to have any special significance.

1) Cf. L. Pauling, (following reference) for a discussion of this question.

2) I am indebted to Mr. L. Pauling for allowing me to see a full account of this work before publication.

3) Cf. Dana Mineralogy, 490.

4) N. A. Alston and J. West, Z. Krist. **69**, 449, 1928.

Summary.

The structure of andalusite, Al_2SiO_5 , has been determined by means of data obtained from qualitative measurements of relative intensities of reflection of X-rays.

The atomic arrangement is based on the space group V_h^{12} , and possesses a number of interesting features which relate it to the other minerals having the same composition. These relations are discussed in detail.

I have to thank Prof. W. L. Bragg, F.R.S., for advice and assistance throughout the course of the work. Some of the measurements were made on water-worn crystals of andalusite from the gem-gravels of Brazil; for the use of these specimens I am indebted to L. J. Spencer, F.R.S.

Received May 13th, 1929.

XIV. Über die Formel der monoklinen Amphibole und Pyroxene.

Von

Felix Machatschki in Graz.

Zusammenfassung.

Ausgehend von einem früher beschriebenen Hypersthen-Hornblendegestein, dem Grönlandit, wird versucht, dessen Hornblende durch die allgemeine Amphibolformel $XY_3(SiAl)_4(O, OH, F)_{12}$ darzustellen und gezeigt, daß eine Auflösung in die von anderen Autoren benutzten Teilmolekeln in diesem Falle nicht möglich ist. Anschließend an diesen speziellen Fall werden die Grundlagen der zweckmäßigen Darstellung der analytischen Daten von Silikaten überhaupt diskutiert unter besonderer Berücksichtigung der gegenseitigen Vertretbarkeit der am Aufbau der Silikate beteiligten Atomsorten von einem Standpunkte aus, wie er sich aus den röntgenographischen Untersuchungen an Silikaten ergibt.

Anläßlich der physiographischen und analytischen Bearbeitung eines Hypersthen-Hornblendegesteines von Grönland¹⁾, für das ich den Namen Grönlandit vorgeschlagen habe, konnte ich über die Zusammensetzung der in diesem, praktisch ausschließlich aus Hornblende und Hypersthen bestehenden Gesteine vorkommenden Hornblende unter Verwendung der für Amphibole angegebenen Formeln keine Aufklärung bekommen. Abgesehen von diesem Falle bin ich schon zu wiederholten Malen anläßlich von Analysen von Hornblendegesteinen, die von mir selbst oder unter meiner Leitung im Grazer Mineralogischen Universitätsinstitute ausgeführt wurden, auf die nämliche Schwierigkeit gestoßen²⁾. Gewöhnlich ist es ein mehr oder minder beträchtlicher Abgang an Kieselsäure, der ein zufriedenstellendes Auskommen mit den gebräuchlichen Amphibolformeln nicht gestattet. Selbstverständlich konnten auch von anderer Seite ähnliche Schwierigkeiten oft nicht umgangen werden. So erwähnt z. B. P. Niggli in seinem Lehrbuche³⁾ anläßlich der Besprechung des Chemismus der Mineralien der Amphibolgruppe, daß es nur in wenigen Fällen möglich ist, die Hornblenden auf die Grundmoleküle zu berechnen.

1) C. Min. 1927 A. 472 ff. Durch ein unverständliches Versehen wurde von mir in den Titel Enstatit-Hornblendit statt Hypersthen-Hornblendit gesetzt, obwohl im Texte nie von Enstatit, sondern immer nur von Hypersthen die Rede ist.

2) Man vgl. diesbezüglich auch: F. Angel, Z. f. Krist. 69, 455, 1929.

3) 2. Aufl. II, Berlin 1926, 460.

Niggli bespricht an der genannten Stelle die diesen Gegenstand betreffenden Anschauungen mehrerer anderer Autoren und bringt neue Ideen zur Betrachtung des Problems vor. Er findet es am natürlichsten, hier bei den Amphibolen ebenso wie bei den Glimmern nötigenfalls das Auftreten kieselsäurearmer Teilmoleküle anzunehmen, die als $\overset{\text{II}}{\text{R}_2}\text{SiO}_4$ oder in anderer Weise in Rechnung zu stellen wären.

Umfangreiche Untersuchungen über das Problem der Konstitution der Amphibole und Pyroxene sind in letzterer Zeit besonders von B. Goßner¹⁾ angestellt worden. Goßner faßt die Amphibole als in der Hauptsache doppelsalzartige Verbindungen der drei Komponenten SiO_3Ca , SiO_3Mg und Al_2O_3 (bzw. MgO_2H_2 und AlO_2H) auf. Hinsichtlich der Alkaliamphibole versucht Goßner u. a. die Vertretung von SiO_3Ca durch SiO_3Na_2 nachzuweisen, ferner nimmt er hier die Vertretung $\text{SiNa} = \text{AlCa}$ in mäßigem Umfange an. In ähnlicher Richtung bewegen sich Goßners Anschauungen betreffend die Konstitution der Pyroxene. Die Ergebnisse der Überlegungen Goßners stehen in mancher Hinsicht zu den im folgenden dargelegten in gewisser Beziehung, jedoch liegen offenbar, wie aus dem nachstehenden hervorgehen wird, beträchtliche Unterschiede in der Auffassung vor.

Ich selbst habe vor einiger Zeit versucht²⁾, vom Tremolitsilikat $\text{CaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ und »Glaukophansilikat $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ « ausgehend, von diesen beiden Silikaten ableitbare »Amphibolteilmoleküle« für die Auflösung gesteinsbildender Amphibole zu verwenden, mußte aber diesen Standpunkt später bis zu einem gewissen Grade als nicht allseits befriedigend und ausreichend aufgeben. Dies insbesondere deshalb, weil es sich als unzumutbar erwies, eine Anschauung über die Konstitution der Amphibole auf die Existenz von Teilmolekülen aufzubauen, da man ja doch von chemisch wohldefinierten Molekülen bei Silikaten im allgemeinen nicht sprechen kann³⁾.

Wenn man eine Formel von bestimmten Silikaten schreiben will — dies gilt vermutlich auch für andere anorganische Kristallarten, — so kann dies von zweierlei Gesichtspunkten aus geschehen. Erstens kann man durch die Formel — und das ist das Ziel, das man gewöhnlich anstrebt — die Zahl der strukturell grundsätzlich verschiedenen Bausteine und ihr numerisches Verhältnis zueinander darstellen. Zweitens kann man durch eine Formel mehr oder minder weitgehend Aussagen

1) Z. f. Krist. **60**, 1924, 76 ff., 302 ff., 364 ff.; **61**, 1925, 538 ff.; zuletzt unter Berücksichtigung von Daten, betreffend die Elementarzellenkonstanten C. Min. 1928, A, 340, Ber. D. Chem. Ges. **61**, 1634 ff. und zusammen mit F. Mußnug. N. Jb. Min. B.-Bd. **58** A. 213 ff. 1928. 2) C. Min. 1927 A. 314 ff. 3) B. Goßner, C. Min. 1921, 513; 1922, 429 u. a. a. O.; F. Machatschki, C. Min. 1928, 97 ff.

Tabelle I.

Berechnungsversuch mit Hilfe der älteren Formeln.

	1	2	3	4	5	6
<i>SiO</i> ₂	46,18%	767	} 120	} 225	} 150	} 282
<i>TiO</i> ₂	0,84	10				
<i>Al</i> ₂ <i>O</i> ₃	8,23	81	} 30	} 75	—	—
<i>Fe</i> ₂ <i>O</i> ₃	3,88	24				
<i>Cr</i> ₂ <i>O</i> ₃	0,02	—	—	—	—	—
<i>FeO</i>	8,78	122	—	} 150	} 150	} 310
<i>MnO</i>	—	—	—			
<i>MgO</i>	49,69	488	—	—	—	} 392
<i>CaO</i>	8,81	157	—	75	—	
<i>Na</i> ₂ <i>O</i>	1,64	26	} 30	—	—	—
<i>K</i> ₂ <i>O</i>	0,35	4		—	—	—
<i>H</i> ₂ <i>O</i> —110°	—	—	—	—	—	—
<i>H</i> ₂ <i>O</i> +110°	1,26	70	—	—	—	70
<i>P</i> ₂ <i>O</i> ₅	0,07	1	—	—	—	1
	99,75					

1. Gewichtsprozente. Mittel aus zwei gut übereinstimmenden Analysen.
2. Verhältnis des Molekularquotienten.
3. Glaukophansilikat, der Einfachheit halber, aber unrichtig (siehe S. 225), als $Na_2Al_2Si_4O_{12}$ angenommen; es wäre richtig etwa durch entsprechende Heranziehung von 6 auf $NaAlMg_2Si_4O_{12}$ zu ergänzen.
4. Syntigmatit $CaMg_2Al_2Si_3O_{12}$.
5. Etwa 46 Gewichtsprozente Hypersthen $(MgFe)SiO_3$.
6. Rest, der sich im wesentlichen als Tremolit-Aktinolith berechnen lassen sollte. Hier zeigt sich mit Deutlichkeit der große Abgang an SiO_2 (7%).

über die Grundzüge der Anordnung der strukturell verschiedenen Atomarten im Kristall machen wollen. Eine Strukturformel für Silikate im Sinne der reinen Valenzchemie oder der Wernerschen Koordinations-theorie ableiten zu wollen, ist wohl zwecklos, weil dies die Existenz von Molekülen des betreffenden Silikates in der Lösung voraussetzt.¹⁾

In erster Linie handelt es sich wohl immer zunächst darum, aus dem vorhandenen, oft stark variierenden Analysenmaterial einer bestimmten Kristallart eine Formel abzuleiten, die als Träger des Strukturtypus angesehen werden kann. Im Sinne des Chemikers oft stark verschiedene, kristallochemisch aber in größerem oder geringerem Ausmaße gleichwertige Bestandteile, unter denen gewöhnlich bestimmte Atomarten vorherrschen, sind durch die einzelnen Symbole dieser Formel dargestellt. So habe ich schon in anderem Zusammenhange²⁾ die Formel

1) Siehe Fußnote 3 S. 220. 2) Z. Krist. 70, 230. 1929.

Tabelle II.

Berechnungsversuch mit Hilfe der allgemeinen Amphibolformel
 $XY_3(Si, Al)_4(O, OH)_{12}$.

	1	2	3		4
<i>Si</i>	767	50	617	} 757	—
<i>Al</i>	462 { für <i>Si</i> für (<i>Fe</i> , <i>Mg</i>)	—	440		—
		—	22	} 548	—
<i>Ti</i>	40	—	} 548		—
III <i>Fe</i>	48	—			—
II <i>Fe</i>	422	} 450			—
<i>Cr</i>	—				—
<i>Mn</i>	—				—
<i>Mg</i>	488	} 450	—		
<i>Ca</i>	457		—		
<i>Na</i>	52		—		
<i>K</i>	8	—	} 247	247	—
<i>H</i>	440	—			—
<i>P</i>	4	—	440	—	30
		—	—	—	4

1. Verhältnis der Metallatomzahlen, berechnet aus den Molekularquotienten der Analyse (Tabelle I).
2. 46 Gewichtsprocente Hypersthen ($MgFe$) SiO_3 .
3. Hornblende. Der Einbau von *H* (Vertretung von $O-2$ durch $OH-1$) ergibt sich aus der starken Vertretung von $Si+4$ durch $Al+3$ und $Ca+2$ durch $Na+1 + K+1$, welcher allerdings andererseits die Vertretung von $Mg+2$ durch $Ti+4$, $Fe+3$ und etwas $Al+3$ einigermaßen entgegenwirkt.
4. Rest. Die geringe Menge an P_2O_5 und etwa $0,27 H_2O$ über 440° .

der monoklinen Amphibole im engeren Sinne $XY_3(SiAl)_4(O, OH, F)_{12}$ geschrieben, wobei bei den in der Natur beobachteten Amphibolen *X* hauptsächlich *Ca*, *Na* (sehr untergeordnet *K*) und eventuell *Mn*¹⁾, *Y* hauptsächlich *Mg*, *Fe*, *Al* und ebenfalls *Mn* ist. Über den Umfang der Vertretung von *Si* durch *Al* vergleiche man S. 226 ff. Darüber, ob das Verhältnis $X:Y=4:3$ strenge gilt, siehe man S. 229.

Ich versuche nun in den folgenden Tabellen zu zeigen, wie sich die Hornblende des eingangs erwähnten Gesteines unter Verwendung dieser allgemeinen Amphibolformel berechnen läßt (Tabelle II), während in Tabelle I dargelegt ist, daß eine solche Berechnung unter Zuhilfenahme der vielfach für die Auflösung der Analysenergebnisse von Amphibolen gebrauchten Teilsilikate nicht möglich ist, sondern auch unter Hinzu-

¹⁾ Bezüglich des Mangans in Silikaten vergleiche man S. 228 und meine Mitteilung in Z. Krist. 70, 220. 1929.

rechnung des TiO_2 zu SiO_2 einen bedeutenden Abgang von SiO_2 erkennen läßt, wenigstens wenn man nicht kieselsäureärmere Teilsilikate der oben S. 220 erwähnten Art in Rechnung setzen will.

Wie in der eingangs erwähnten Mitteilung ausgeführt wurde, enthält das Gestein neben Hornblende etwa 20% Hypersthen und ganz geringe Mengen von Erz und Olivin. Nachträglich habe ich zwei Dünnschliffe nach der Methode von Rosiwal ausgemessen, um den Prozentgehalt an Hypersthen genauer festzustellen. Die Ausmessung ergab 14 und 18 Gewichtsprocente Hypersthen, also im Durchschnitt 16%. Der Gehalt an den übrigen Substanzen (etwas Magnetit, Pyrit, hin und wieder an Rissen auch etwas Eisenoxydhydrat, hie und da ein Körnchen von Olivin) konnte bei der Ausmessung nicht erfaßt werden, beträgt aber sicherlich weit weniger als 1%. Die Hornblendemenge ist somit mit 84% anzunehmen. Sowohl der Hypersthen als auch die Hornblende sind, wie die mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe zeigt, durch für gesteinsbildende Mineralien ganz ungewöhnliche Reinheit ausgezeichnet.

Es ergibt sich somit offensichtlich bei Verwendung der meist gebrauchten Amphibolformeln ein beträchtlicher Abgang an SiO_2 , der durch den äußerst geringen, rechnerisch kaum ins Gewicht fallenden Gehalt des Gesteines an Olivin und Erz keinesfalls erklärt werden kann.

Die zweite Berechnung erfolgte nach meiner oben angegebenen Amphibolformel, nicht unter Verwendung der Molekularquotienten, sondern der Metallatomzahlen. Es geht aus der Berechnung hervor, wie sich auch der hier behandelte Amphibol ohne weiteres in die Formel fügt. Denn dem Überschusse von 0,27% H_2O kann wohl keinerlei Gewicht beigelegt werden. Etwa ein Fünftel von Si ist durch Al vertreten, dagegen tritt in diesem Falle in die Gruppe »Y« nur sehr wenig Al ein. Diese Gruppe besteht zu $\frac{3}{4}$ aus Mg , der Rest ist zwei- und dreiwertiges Eisen, hierzu kommen noch geringe Mengen von Ti . »X« ist zu $\frac{3}{4}$ Ca , der Rest Alkali, ganz vorwiegend Na . Ein geringer Teil von O , etwa 4% ist durch OH ersetzt. Das Verhältnis X zu Y ist infolge der Notwendigkeit, etwa 16% $(MgFe)SiO_3$ für Hypersthen abziehen zu müssen, in der Hornblende nicht genau 1 zu 3, sondern die Zahl für Y ist etwas kleiner (1:2,5!) als dieses Verhältnis verlangen würde (man vergleiche darüber unten S. 229). Bezüglich des Ti -Gehaltes läßt sich schwer sagen, welcher Atomgruppe es zuzuordnen ist, besonders wenn es, wie fast immer, in geringen Mengen vorhanden ist. Da mir eine Vertretung des Si mit seinem kleinen scheinbaren Radius in Kristallen durch das weit größere Ti unwahrscheinlich erscheint, ziehe ich es zur Gruppe »Y«, deren Hauptbestandteilen Mg und Fe es an Größe

am nächsten steht¹⁾. Der geringe Überschuß an H_2O ist wohl durch Adsorption in irgendeiner Form zu erklären. Über die Rolle des in sehr geringer Menge gefundenen P_2O_5 kann ich keine verlässliche Aussage machen, da ich im Dünnschliffe Apatit oder ein anderes Phosphat nicht feststellen konnte. Es ist aber keinesfalls unmöglich, daß P in Silikaten in geringerem Ausmaße Si vertritt. Einige ältere diesbezügliche Daten liegen in der Literatur schon vor. Man vergleiche besonders X. Galkin²⁾ und H. Bücking und G. Link³⁾. Der Eintritt von H in den Amphibol ist wohl dadurch zu erklären, daß er die bei konstanter O -Zahl durch den Eintritt von Al für Si und Na für Ca bedingten Defizite in der Valenzelektronenzahl der Metalle, soweit dies nicht in anderer Weise geschieht, zu beheben imstande ist. Zum Teil wird nämlich die genannte Wirkung der Vertretung von Si durch Al usw. schon durch den Eintritt von Ti und dreiwertigem Eisen und Aluminium für Mg kompensiert.

Jedenfalls geht aus dem Gesagten hervor, daß die Zusammensetzung des Amphibols aus dem Grönlandit durch Anwendung meiner allgemeinen Formel erklärt werden kann. Es könnte nun natürlich, wie es in der nächsten Tabelle (III) versuchsweise geschehen ist, der Amphibol in verschiedene Teilsilikate zerlegt werden, wie sich solche aus der allgemeinen Formel ableiten lassen.

Das wäre ein möglicher Berechnungsversuch auf bestimmte Teilsilikate. Ich messe dieser Berechnung natürlich keinerlei Bedeutung bei, da eine solche sich im Rahmen der allgemeinen Amphibolformel auf mannigfaltige Weise durchführen läßt. Die zur Berechnung verwendeten Teilsilikate d , g und allenfalls e sind selbständig als Amphibole bekannt.

1) Bezüglich der scheinbaren Größen der Atome und Ionen in Kristallen und ihren Einflusses auf die Mischbarkeit bei Kristallen einfacher Zusammensetzung vergleiche man: V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteil. Ges. VII und VIII (Skr. Norske Vid. Ak. I mat.-Nat. Kl. 1926 und 1927) u. a. a. O.

2) N. Jb. Min. B.-B. 29, 708 ff. 1910. Die Verfasserin bemerkt ausdrücklich, daß der von ihr festgestellte relativ hohe Phosphorsäuregehalt der Hornblenden (0,67—1,44%) und Augite (0,12—0,74%) aus den Basalten der Rhön als Bestandteil der Hornblenden und Pyroxene aufgefaßt werden muß und nicht als Verunreinigung betrachtet werden darf.

3) Stahl und Eisen, 1887, Nr. 4, Ref. Z. Krist. 17, 218. 1890. Die beiden Verfasser fanden umgekehrt in offensichtlich reinen Kristallen von Phosphaten der Thomasschlacke beträchtliche Mengen von SiO_2 (0,89—9,47%). Ähnliche Ergebnisse lieferten überdies auch schon die Untersuchungen von J. E. Stead und C. H. Risdale (Journ. Chem. Soc. 51, 604. 1887. Ref. Z. Krist. 15. 520, 1889). Diese Frage, über die die Natur wegen der im Verhältnis zur Kieselsäure nur in geringer Menge vorhandenen Phosphorsäure kaum Aufschluß geben wird, bedarf wohl noch einer erweiterten und planmäßigen synthetischen Behandlung.

Tabelle III.

Berechnung der Hornblende aus dem Grönlandit auf aus der allgemeinen Formel ¹⁾ abgeleitete »Teilsilikate«.

	a	b Hyp.	c	d	e	f	g	Summe	nicht verrechnet
Si	767	450	30	200	60	410	217	767	—
Al	462 { 140 ad Si 22 ad » Y«	—	40	—	20	410	—	440	—
III Fe	48	—	—	36	12	—	—	48	—
Ti	40	—	40	—	—	—	—	40	—
II Fe	422	} 450	} 20	} 90	} 38	} 153	} 157	} 640	—
Mg	488								
Ca	457	—	—	40	22	63	60	457	—
Na	52	} 60	} 40	} 50	—	—	—	} 60	—
K	8								
H	440	—	—	—	—	440	—	440	30 = 0,27% H ₂ O
P	4	—	—	—	—	—	—	—	4 = 0,07% P ₂ O ₅

a. Verhältnis der Metallatomzahlen.

b. Zirka 46% Hypersthen (Fe, Mg)SiO₃.

c. (Na, K)₁[Mg₂Ti₁][Al₄Si₃]O₁₂.

d. Glaukophan-, bzw. Riebeckitsilikat (Na, K)₁[(Mg, Fe)₂(Al, Fe)₁^{III}Si₄O₁₂].

e. Ca[Mg₂(Al, Fe)₁][Si₃Al₁]O₁₂ = Syntagmatit.

f. Ca[(Mg, Fe)₃][Al₂Si₃]H₂O₁₂.

g. Ca[(Mg, Fe)₃]Si₄O₁₂ = Tremolit-Aktinolith.

d ist das Glaukophan- bzw. Riebeckitsilikat, in richtiger Form geschrieben (denn Na₂Al₂Si₄O₁₂ und Na₂Fe₂Si₄O₁₂ als selbständige Kristallarten sind nicht Amphibole, sondern Pyroxene; diese Silikate lassen sich nämlich aus der für die Kristallart »Monokliner Amphibol« geltenden allgemeinen Formel nicht ableiten, sondern nur aus der allgemeinen Pyroxenformel X₂Y₂(SiAl)₄(O, OH, F)₁₂)²⁾. g ist das Tremolitsilikat, e ist Scharizers Syntagmatitsilikat, auf das als Hauptbestandteil die Zusammensetzung einiger in der Natur beobachteter basaltischer Hornblenden zurückgeführt werden kann. (Man vgl. R. Scharizer, N. Jb. Min., 1884, II, 443 ff.). Die beiden anderen für die Berechnung verwendeten Teiglieder (c und f) lassen sich zwar aus der allgemeinen Amphibolformel ableiten, sind aber willkürlich zusammengefaßt, und es muß mindestens als zweifelhaft angesehen werden, ob sie selbständig als Amphibole

1) Die in die Gruppen Y und Si der allgemeinen Formel fallenden Bestandteile sind, wo nötig, je in [] zusammengefaßt.

2) Siehe S. 229 und eine Mitteilung des Verf. in Z. Krist. 70, 234. 1929.

kristallisieren können. Meine allgemeine Amphibolformel darf überhaupt nicht so aufgefaßt werden, als ob alle in ihr angedeuteten Vertretungsmöglichkeiten bis zu den äußersten, durch die Formel gegebenen Grenzen verwirklicht wären oder verwirklicht werden könnten, ohne daß dadurch die Grenzen des Existenzgebietes der Kristallart »Monokliner Amphibol« überschritten würden. So kann z. B. natürlich nicht alles *Si* durch *Al* ersetzt werden und dafür für *O* die entsprechende Anzahl *OH* oder *F* eingebaut sein. Die Grenzen der Vertretungsmöglichkeit innerhalb der allgemeinen Formel können nur durch Vergleich möglichst ausgedehnten Analysenmaterials, besser aber, da es kaum wahrscheinlich ist, daß die Natur selbst uns die extremen Glieder liefert, durch synthetische Versuche erkannt werden. Gerade in dem Falle der Vertretung von *Si* durch *Al* ist gewiß die Möglichkeit zu solcher stark beschränkt, während *Al*, wie bei den monoklinen Pyroxenen der Fall des Jadeites ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$) zeigt, sehr weitgehend für *Mg* eintreten kann.

Im übrigen halte ich es, wie schon weiter oben (S. 220) ausgesprochen, überhaupt nicht für sehr zweckmäßig, die Ergebnisse der Analyse eines Silikates auf Teilmolekeln zu berechnen, da solche ja doch weder im Kristall existieren noch vor dem Kristallisationsprozeß bestanden haben¹⁾ und da die Zusammenfassung zu Teilmolekeln immer Züge der Willkürlichkeit aufweist. Ist das Kristallmaterial homogen, so ist die Vertretung von *Si* durch *Al*, von *Mg* durch *Al*, von *Ca* durch *Na* usw. vermutlich eine statistisch gleichmäßige über den ganzen Kristall hinweg. In anderen Fällen, was sich dann gewöhnlich in beobachtbarem Zonen- oder Schichtenbau äußert, sind diese Vertretungen innerhalb des Kristalles ungleichmäßig, in einem Teil des Kristalles herrscht innerhalb einer Gruppe isomorpher Atome diese Atomart vor, im anderen Teile jene, wobei beim Kristallwachstum selbst die Zusammensetzung der Lösung, wohl aber auch die Temperatur-Druck-Bedingungen für das Ausmaß isomorpher Vertretungen von Bedeutung sind. Denn wir werden kaum fehlgehen, wenn wir annehmen, daß ganz allgemein die Grenzen der einmal erkannten isomorphen Vertretungsmöglichkeiten von Temperatur und Druck beeinflusst sind, so daß wir vielleicht häufig bestimmten Zusammensetzungen einer Kristallart gegenüberstehen, die bei gewöhnlichen Temperatur-Druck-Bedingungen schon instabil sind. Die Abhängigkeit der isomorphen Vertretungsmöglichkeiten von Temperatur und Druck kann gewissermaßen zum »Hinauswerfen« gewisser Bestandteile aus einer bestimmten Kristallart führen, die zwar unter den Entstehungsbedingungen mit entsprechenden Hauptbestandteilen der betreffenden Kristall-

¹⁾ Fußnote 3 S. 220. Man vgl. auch: Sir William Bragg, An Introduction to crystal analysis, London 1923, 123.

art »isomorph« waren, während sie unter den geänderten Temperatur-Druck-Bedingungen nicht mehr (zumindest nicht mehr in dem ursprünglichen Ausmaße) in das betreffende Kristallgitter hineinpassen und deshalb ausgeschieden werden (zusammen mit anderen Bestandteilen des Kristalls eine neue, mit der alten häufig zwar strukturell grundsätzlich gleiche, aber nicht mischbare Kristallart bildend), welcher Vorgang durch mehr oder minder vollständige Entfernung oder Wechselwirkung mit fremden Substanzen verschleiert werden kann. Manche Ausscheidungen in Kristallen lassen sich in dieser Richtung deuten. Zu vergleichen wäre diese Erscheinung mit dem einfachen Falle der relativ starken Mischbarkeit von Kalium- und Natriumchlorid bei höheren Temperaturen (kontinuierliche Mischbarkeit bei Temperaturen oberhalb 500° nach R. Nacken, E. Vortisch und E. Jänecke), und ebenso von Kalium- und Natriumfeldspat, in welchen beiden Fällen Abkühlung zur Entmischung führt.

Die Grenzen der isomorphen Vertretung werden auch durch die Bildungsbedingungen in anderer Hinsicht beeinflußt sein. So werden diese Grenzen verschieden liegen, je nachdem die betreffende Kristallart aus der Schmelze oder niedriger temperierter Lösung kristallisiert.

Es ist ferner klar, daß die Grenzen der Vertretungsmöglichkeit auch von Strukturtypus zu Strukturtypus wechseln. Während z. B. in den monoklinen Pyroxenen und Amphibolen und in den Plagioklasen der Vertretung von *Si* durch *Al* offenkundig relativ weite Grenzen gezogen sind, scheint in anderen Silikaten mit einem ziemlich konstanten Verhältnis von *Si* zur Summe der übrigen Kationen, wie z. B. im Turmalin und wohl auch im Granat diese Vertretung nur in geringerem Ausmaße möglich zu sein. Natürlich können für diesen Vergleich nur solche Kristallarten herangezogen werden, für die besonders reichhaltiges analytisches Material vorliegt und auch hier ist noch zu bedenken, daß die Natur vielleicht nicht immer den äußersten Grenzen der Vertretungsmöglichkeit nahekommt. Die von V. M. Goldschmidt (Geoch. Verteilungsges. VII, 73 ff.)¹⁾ für relativ einfach gebaute Kristallarten erkannten, die isomorphen Mischbarkeit beherrschenden Gesetzmäßigkeiten, gelten grundsätzlich natürlich auch bei den komplizierteren Kristallarten, sind aber in ihren quantitativen Angaben hier nur bedingt schlüssig.

Häufig wird bei der Besprechung der Konstitution von Silikaten, so auch der Amphibole und Pyroxene gesagt, »*SiMg* werde durch *Al₂*« oder »*Mg₂* durch *LiAl*« oder »*NaSi* durch *CaAl*« usw. vertreten (B. Goßner, W. Kunitz, P. Niggli [Analogwerden der Volumsverhältnisse bei gekoppeltem Ersatz in Silikaten usw.] u. a.). Es fragt sich nun, ob diese

1) Skr. Norske Vid. Ak. Oslo. I. mat. nat. Kl. Nr. 2, 1926.

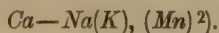
Auffassung, die gewisse, verschiedene Kationen in engere Beziehung zueinander bringt, zweckentsprechend ist und sich in allen Fällen bewährt. Ich glaube schon an der Hand des hier behandelten Beispiels, an das sich zahlreiche andere reihen ließen, die Frage verneinen zu können. Es ist zwar richtig, daß in vielen Fällen die Berechnung auf mehr oder minder willkürlich angenommene Teilsilikate annähernd auf die genannten Beziehungen hinausführt. In vielen anderen Fällen ist aber diese Annahme nicht zureichend. Es ist ebenso richtig, daß sich im Kristall bei Vertretung von bestimmten Kationen durch kristallochemisch ähnliche von anderer Wertigkeit, soweit dies aus den Analysen beurteilt werden kann, in gewissem Sinne ein statistischer Ausgleich der Wertigkeit vollzieht, dem wohl tiefere Ursachen (Elektronenverteilung) zugrunde liegen. Aber da wir in die Verteilung der untergeordneten Atomarten im Kristall keinen Einblick haben, können wir nicht sagen, wie sich dieser Ausgleich vollzieht.⁴ Man kann z. B., statt zu sagen »*SiMg* wird durch $2Al$ vertreten« in gegebenen Fällen ebensogut annehmen, daß SiO_2 durch

$Al \begin{matrix} \swarrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$ ersetzt ist und daß beim Eintreten des zweiten Al (für Mg)

gleichzeitig ein Ca durch Na ersetzt wird. In vielen Fällen lassen sich erst auf solche oder ähnliche Weise anscheinende Unstimmigkeiten erklären.

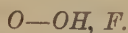
Jedenfalls sollte man auch in jenen Fällen, wo man durch die oben genannte paarweise Vertretung von Atomen den Chemismus eines Silikates darzustellen imstande ist, von dieser Ausdrucksweise absehen, da man mit der Verknüpfung von Kationen in Kristallen zu Paaren keine richtige Vorstellung verbinden kann. Soweit unsere Erfahrung reicht, sind ja in den Silikatgittern die positiven Ionen (sofern man in den Silikatkristallen von Ionen überhaupt sprechen kann¹) stets relativ weit voneinander entfernt und durch die Anionen voneinander getrennt.

In den Amphibolen und Pyroxenen hat man es im wesentlichen mit folgenden isomorphen Vertretungen zu tun:



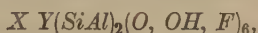
⁴) Man vergleiche darüber: W. L. Bragg und J. West, Z. Krist. **69**, 438/439, 1928, u. a. a. O.; W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London A. **123**, 554. 1929.

²) Auf die zweifache Rolle des Mangans in Silikaten habe ich an anderer Stelle hingewiesen (Z. Krist. **70**, 224. 1929) und es dort in dieser Hinsicht mit dem Al verglichen; in der Gruppe der monoklinen Pyroxene z. B. scheint es besonders in einigen Schefferiten in beträchtlichem Ausmaße das Ca zu vertreten.



Es lassen sich unter Zugrundelegung dieser Vertretungsmöglichkeiten wohl alle mit Sicherheit zur Kristallart »Monokliner Amphibol« zu stellenden Silikate, die Tremolitformel $CaMg_3Si_4O_{12}$ als Träger des Strukturtypus zurückführen und es läßt sich für jeden Amphibol eine von der Tremolitformel abgeleitete spezielle Formel angeben, welche die hauptsächlichsten Vertretungen in annähernd richtigem Verhältnisse anzeigt. So würde dem hier behandelten Falle die spezielle Formel $[Ca_3Na][Mg_3\overset{II}{Fe}_2\overset{III}{Fe}][Al_3Si_{13}]O_{48}H_3^1)$ entsprechen.

Analog der Formel der monoklinen Amphibole schreibe ich die Formel der monoklinen Pyroxene:



worin unter X und Y wiederum im wesentlichen Ca und Na , bzw. Mg , Fe und Al verstanden sind und das numerische Verhältnis der charakteristischen Atomgruppen in möglichst kleinen Zahlen dargestellt ist.

Der Unterschied im Chemismus der monoklinen Pyroxene und Amphibole geht aus der Gegenüberstellung der beiden allgemeinen Formeln deutlich hervor. Im Amphibol soll X zu Y gleich 4 : 3 sein, im Pyroxen gleich 1 : 1. Überschaute man das vorhandene Analysenmaterial, so bemerkt man aber oft, daß sich die genannten Verhältnisse einander gegen einen mittleren Wert zu nähern, das heißt, im Amphibol kann Y durch nicht unbeträchtliche Mengen von Atomen der Gruppe X ersetzt sein, andererseits kann im Pyroxen X durch nicht unbeträchtliche Mengen von Atomen der Gruppe Y ersetzt sein. Diese Überschreitungen sind vermutlich dadurch zu erklären, daß isomorphe Vertretungen in gewissen geringeren Ausmaßen auch noch dann möglich sind, wenn die Radien der beteiligten Bausteine in größerem Ausmaße differieren, etwa so, wie auch das K für die im Radius stark verschiedenen Atome der Gruppe X (Ca und Na) in geringerem Ausmaße eintreten kann, obwohl man von einer Isomorphie zwischen K einerseits und Ca und Na andererseits im engeren Sinne gewiß nicht sprechen kann. Derartige Überschreitungen wären bei den Amphibolen und Pyroxenen besonders dann verständlich, wenn Y wesentlich durch das größere Fe gebildet ist. Man könnte dann annehmen, daß das kleinere Na der Gruppe X das Fe vertritt, oder umgekehrt, daß, wenn X wesentlich von Na gebildet ist, dieses

1) Die Formelgröße entspricht nun der von B. Goßner (C. Min. A., 340, 1928 bestimmten Größe der Elementarzelle.

in größerem Ausmaße auch durch das ihm im Radius nahestehende *Fe* ersetzt werden kann. Jedenfalls sind, um zu einem wirklichen Verständnis der Variabilität im Chemismus bei den monoklinen Amphibolen und Pyroxenen zu gelangen, eine größere Anzahl von maßgebenden Faktoren zu berücksichtigen.

Die monoklinen Glieder der Amphibol- und Pyroxenreihe waren schon öfters Gegenstand von röntgenographischen Untersuchungen; diese konnten aber bisher nur bezüglich des Diopsides mit vollem Erfolge durchgeführt werden (B. Warren und W. L. Bragg¹). Über monokline Amphibole liegen röntgenographische Untersuchungen von B. Goßner und Mußgnug²) vor. Die beiden Autoren zeigen unter anderem, daß die Gitterkonstanten von basaltischer Hornblende, Aktinolith und Glaukophan, abgesehen von den durch die isomorphen Vertretungen bedingten Schwankungen, identisch sind. In späteren Mitteilungen macht Goßner³) weiter darauf aufmerksam, daß die α -Achse und die c -Achse der monoklinen Amphibole und Pyroxene (zum Vergleiche herangezogen werden die von R. W. G. Wyckoff und H. G. Merwin⁴) gefundenen Gitterkonstanten des Diopsides) nahezu dieselbe Länge haben, während die b -Achse der Elementarzelle der Amphibole rund doppelt so groß als die der Pyroxene ist, woraus folgt, daß die Elementarzelle des monoklinen Pyroxens 24, die des Amphibols aber 48 Sauerstoffatome enthält.

Sehr wichtig sind auch die Untersuchungen von R. W. G. Wyckoff und H. G. Merwin⁴) (Bestimmung der Elementarzellenkonstanten und Raumgruppe des Diopsides) und derselben Autoren zusammen mit H. S. Washington⁵). In letzterer Mitteilung wird an der Hand von Pulveraufnahmen zunächst gezeigt, daß Diopsid, Jadeit, Akmit, Hedenbergit und Tonerdeaugite dieselbe Struktur besitzen, soweit dies aus Pulveraufnahmen beurteilt werden kann. Dagegen geben Spodumen⁷), Babingtonit⁶), Wollastonit⁷), Rhodonit⁷) und einige andere Silikate von pyroxenähnlicher Zusammensetzung und Eigenschaften untereinander und von dem des Diopsides verschiedene Diagramme. Ferner konnten die genannten Autoren nachweisen, daß die Pulverdiagramme von Enstatit und Klinoenstatit beträchtlich voneinander abweichen und daß sich Mischkristalle von Diopsid und Klinoenstatit⁷), die bei hoher Temperatur eine

1) Z. Krist. **69**, 468 ff. 1928. 2) N. Jb. Min. B.-Bd. **58A**, 238 ff. 1928.

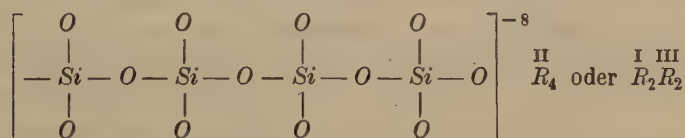
3) C. Min. A., 340, 1928 und Ber. D. Chem. Ges. **61**, 1634 ff. 1928.

4) Z. Krist. **62**, 540 ff. 1925. 5) Amer. Journ. Sci. **10**, 382 ff. 1925.

6) Die von B. Goßner (Z. Krist. **61**, 542 ff., 1925 und Ber. D. Chem. Ges. **61**, 1634 ff., 1928) für den Babingtonit abgeleitete Formel $SiO_2 \cdot SiO_3Ca \cdot SiO_3Fe$ (mit beträchtlicher Vertretung von SiO_3Fe durch Fe_2O_3 !) halte ich wegen der anzunehmenden weitgehenden Vertretung von Si durch Fe für unwahrscheinlich. Der von

lückenlose Mischkristallreihe bilden, beim Abkühlen wieder entmischen (worüber übrigens schon frühere Untersuchungen vorliegen), indem das Pulverdiagramm der abgekühlten Substanz die Linien des Diopsides und Klinoenstatites nebeneinander enthält.

Außer jenen Formeln der Silikate, die das zahlenmäßige Verhältnis der strukturell verschiedenen Bausteine anzugeben bezwecken, kann noch versucht werden, für die Silikate Strukturformeln anzugeben. Dabei sei Strukturformel in dem Sinne verstanden, daß durch die Schreibweise versucht wird, gewisse Grundzüge des Kristallbaues anzudeuten. Eine Strukturformel in diesem Sinne für Metasilikate im allgemeinen habe ich bei einer früheren Gelegenheit¹⁾ angegeben. Ich habe diese Formel damals in folgender Weise geschrieben:



Es sollte durch diese Schreibweise angedeutet werden, daß die Kristalle der Metasilikate feinbaulich dadurch charakterisiert seien, daß sich die SiO_4 -Tetraeder kettenartig derartig aneinanderlagern, daß jeder von ihnen je zwei seiner Sauerstoffatome mit benachbarten SiO_4 -Tetraedern teilt. Diese nie abgeschlossenen Si - O -Tetraederketten sollten durch die übrigen Kationen aneinandergeknüpft sein. Eine derartige Formel

B. Goßner und F. Mußnug (C. Min., A., 277 ff., 1928) gefundenen Ähnlichkeit in den Größenverhältnissen der Elementarparallelepipede von Anorthit und Babingtonit stehen auch wieder bedeutende Verschiedenheiten in den Winkeln der Elementarzelle gegenüber. Ich glaube, daß dem Babingtonit als Strukturträger die Formel $Ca_4(FeMg)_2Fe_2(SiAl)_{11}O_{32}H_2$ oder $Ca_4Fe_4Si_{11}O_{32}$ zugrunde liegt, welche Formel bei einem Molekulargewicht von 1958.10–24 g ebenfalls der Goßnerschen Elementarzelle entspricht (ein Molekül per Elementarzelle). — Überhaupt glaube ich, daß aus einfachen Beziehungen zwischen den Kantenlängen der Elementarzellen bei Silikaten weitergehende Schlüsse auf Isomorphiebeziehungen auch nur im weitesten Sinne nur mit großer Vorsicht gezogen werden dürfen, da ja doch für die Dimensionen der Elementarzelle der Silikate das Sauerstoffgerüst das maßgebende ist und man daher erwarten kann, daß bei entsprechender Achsenwahl bestimmte Kantenlängen oder Vielfache davon, auch ohne Isomorphiebeziehungen, häufig auftreten werden.

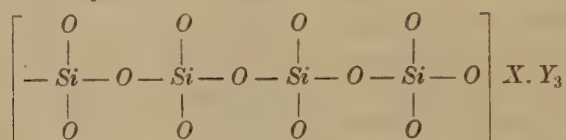
7) Die Zusammensetzung aller dieser Silikate läßt sich auch auf die oben angegebene allgemeine Formel der monoklinen Pyroxene nicht zurückführen. Besonders bezüglich des Spodumens habe ich schon an anderer Stelle (Z. Krist., 70, 234, 1929) darauf hingewiesen, daß hier an eine feinbauliche Isomorphie mit den monoklinen Pyroxenen kaum zu denken ist.

1) C. Min. A., 100. 1928

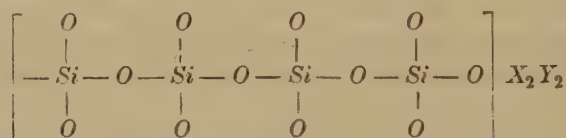
versucht nur einen Ausschnitt aus dem Kristallgebäude darzustellen und es können in ihr schwer gleichzeitig die Möglichkeiten isomorpher Vertretung angegeben werden.

Die obige, allgemein für Metasilikate angenommene Formel würde auf die monoklinen Pyroxene und Amphibole gesondert angewendet folgendermaßen lauten:

Monokliner Amphibol:



Monokliner Pyroxen:



wobei X und Y in demselben Sinne zu verstehen sind wie immer weiter oben im Texte und weiters anzunehmen ist, daß häufig einzelne Si durch Al , einzelne O durch OH und F ersetzt sind.

Die bald darauf durchgeführte Strukturbestimmung des Diopsides durch B. Warren und W. L. Bragg¹⁾, welche, wie von den Autoren ausdrücklich bemerkt wird, auf keinerlei Annahme bezüglich der Natur der Atomanordnung (l. c., 192) aufgebaut wurde, hat gezeigt, daß die von mir gebrauchte Schreibweise der Strukturformel der Metasilikate für den Fall des Diopsides und damit auch der mit diesem isomorphen Pyroxene berechtigt ist. Nach Warren und Bragg liegen die $Si-O$ -Tetraederketten beim Diopsid in der Richtung der c -Achse und sie sind durch Ca - und Mg -Atome derart aneinander geknüpft, daß jedes Ca von 8 Sauerstoffatomen, jedes Mg von deren 6 umgeben ist. Die recht häufige gesetzmäßige Verwachsung monokliner Amphibole und Pyroxene unter Parallelstellung der b - und c -Achsen, ferner die stengelige oder faserige Ausbildung mancher Amphibole in der Richtung der c -Achse sprechen dafür, daß wir es auch bei den monoklinen Amphibolen mit ähnlichen $Si-O$ -Tetraederketten in der Richtung der c -Achse zu tun haben, so daß die Strukturverschiedenheit zwischen den monoklinen Pyroxenen und Amphibolen hauptsächlich nur durch das Verhältnis der verschiedenen

¹⁾ Z. f. Krist. 69, 468 ff. 1928.

großen Atome der Gruppen *X* und *Y*, wie schon oben in den Formeln angedeutet, gegeben ist, welcher Unterschied eine verschiedene Aneinanderknüpfung der *Si-O*-Tetraederketten bedingt.

Die Annahme eines derartigen grundsätzlichen Bauplanes für die monoklinen Amphibole bringt auch die Erklärung für eine Beobachtung, die häufig bei Analysen von monoklinen Amphibolen, besonders der Tremolit-Aktinolithgruppe, gemacht wird. Es wird nämlich häufig bei Amphibolen ein Überschuß von SiO_2 bei bedeutendem H_2O -Gehalte gefunden. Da das Hauptgewicht der Struktur in den *Si-O*-Tetraederketten liegt, ist es möglich, daß stellenweise ohne erkenntliche Störung des Gitterbaues die Aneinanderknüpfung benachbarter paralleler Ketten eine unvollständige ist, in der Weise, daß einzelne Metallatome ausfallen und die valenzmäßige Absättigung der Sauerstoffatome an diesen Stellen einfach durch Anlagerung der kleinen Wasserstoffatome erfolgt ist. Sehr groß ist der SiO_2 (und H_2O)-Überschuß ja nie, er erreicht in den extremsten Fällen noch lange nicht $\frac{1}{10}$ des gesamten SiO_2 -Gehaltes. Diese Auffassung hat besonders hinsichtlich der faserigen Varietäten mit ihren großen Grenzflächen viel für sich.

Es ließen sich noch Vermutungen über die Beziehungen der übrigen Metasilikate, besonders der rhombischen, deren Strukturträger offenbar $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ ist, ferner der monoklinen (Klinoenstatit, Cumingtonit, Grunerit, Holmquistit, Spodumen usw.), die teilweise anscheinend auf einen ähnlichen Strukturträger zurückzuführen sind, zu den hier besprochenen häufigsten anstellen¹⁾. In Ermangelung von hinreichenden kristallographischen und röntgenographischen Daten, deren Gewinnung den Besitz geeigneten Materials voraussetzt, hätten aber solche Vermutungen wenig Zweck. Ich begnüge mich deshalb, auf die wesentlichen Unterschiede im Chemismus und Strukturplan der monoklinen Pyroxene und Amphibole im engeren Sinne hinzuweisen und zu zeigen, daß diese zweckmäßig je auf eine einheitliche Formel zurückzuführen sind. Aus diesen allgemeinen Formeln geht wieder hervor, daß in Gesteinen die monoklinen Amphibole in größerem Ausmaße als die Pyroxene Träger der femischen Bestandteile sind, was z. B. auch aus den Betrachtungen F. Angels »Über die chemischen Beziehungen gesteinsbildender Pyroxene und Amphibole untereinander und zum Muttergestein, dargestellt mit Hilfe des Niggli-Standard«²⁾ folgt.

1) Zusatz bei der Korrektur: Man vergleiche diesbezüglich auch die neueste Mitteilung von B. Goßner und F. Mußgnug in Z. Krist. 70, 234 ff. 1929.

2) Z. f. Krist. 69, 455 ff. 1929.

Kurz besprochen müssen noch die Schwierigkeiten werden, die sich der Auffindung von exakten Beziehungen zwischen Chemismus und physikalischen, besonders optischen Eigenschaften der monoklinen Amphibole und Pyroxene entgegenstellen. Auf diese Schwierigkeiten weist z. B. Niggli¹⁾ hin. Allerdings kann ich seine in diesem Zusammenhang geäußerte Ansicht, daß bauschalchemisch sehr nahe verwandte Glieder auf Grund der Berechnungsmöglichkeit auf verschiedene Teilsilikate optisch wesentlich verschieden sein können, nicht teilen, vorausgesetzt, daß nicht Dimorphie vorliegt und die Kristalle hinreichend homogen sind. Während sich die Wirkung isomorpher Vertretungen auf die Kristalloptik z. B. in der Olivin-Gruppe und Enstatit-Hypersthengruppe relativ leicht überblicken läßt, da es sich hier hauptsächlich nur um die Vertretung von *Mg* durch *Fe* handelt, ebenso wie bei den Plagioklasen, wo Vertretung von *Na* durch *Ca* und damit parallelgehend Vertretung von *Si* durch *Al* vorliegt, so stößt man bei den monoklinen Pyroxenen und Amphibolen mit ihren vielfachen Vertretungserscheinungen auf Schwierigkeiten. Es lassen sich wohl eindeutig die Wirkungen der Vertretung von *Mg* durch *Fe* in den entsprechenden tonerde- und alkaliarmen Gruppen (Tremolit-Aktinolith, Diopsid-Hedenbergit) verfolgen, schwer aber die Wirkungen der vielseitigen Vertretungen in den komplexer zusammengesetzten Amphibolen und Pyroxenen. Hier überkreuzen sich verschiedene Wirkungen, so z. B. beobachtet man in bestimmten Reihen die Vertretung von *Fe* durch *Al*, daneben gleichzeitig in verschiedenem Ausmaße die Vertretung von *Ca* durch *Na*, von *Si* durch *Al* usw. Diese verschiedenartigen Vertretungen können sich gegenseitig bezüglich ihrer Wirkungen auf die physikalischen Eigenschaften in der einen Richtung kompensieren, in der anderen verstärken. Der gegebene Weg wäre somit, eventuell unter Heranziehung synthetischen Materials, die Wirkungen gewisser Vertretungen bei sonst konstanter Zusammensetzung einzeln zu studieren, um durch Kombination der Einzeldaten zum Verständnis der komplexen Morphotropieerscheinungen bei den monoklinen Amphibolen und Pyroxenen zu gelangen.

Ich habe schon an anderer Stelle darauf hingewiesen²⁾, daß das dort zur Ableitung einer allgemeinen Turmalinformel angewandte Prinzip, die analytisch gefundenen Bestandteile nach ihren Wirkungsgrößen im Kristall ohne Rücksicht auf die Wertigkeit zusammenzufassen, auch für andere Fälle — nicht nur bei Silikaten! — mit Nutzen angewendet werden kann und dies an einigen Beispielen zu zeigen versucht. Hier an dieser

1) Lehrbuch II, Berlin, 1926, 464. 2) Z. f. Krist. **70**, 228 ff. 1929.

Stelle nun habe ich die Anwendung dieses Prinzipes auf die monoklinen Glieder der Amphibol- und Pyroxengruppe im engeren Sinne etwas eingehender behandelt. Da es wohl als sicher anzunehmen ist, daß sich auch die selteneren Elemente in ähnlicher Weise einreihen und miteinander kombinieren lassen, so ist zu erwarten, daß durch diese Betrachtungsweise auch der Chemismus kompliziert zusammengesetzter, seltener Mineralien mit seltenen Bestandteilen an der Hand geeigneten Materials aufgeklärt werden kann, bzw. solche zum Teil auf bekannte Kristalltypen zurückgeführt werden können.

Silikattypen mit einem feststehenden Verhältnis der Metalle verschiedener Wertigkeit scheinen überhaupt zumindest recht selten zu sein¹⁾. Nur treten die Abweichungen aus z. T. früher erörterten Gründen nicht immer so offen zutage. So ist es z. B. bei den Kristallen der Granatgruppe. Es sind hier zwar schon früher öfters kleinere Abweichungen von der Granatformel beobachtet worden. B. Goßner und F. Mußgnug²⁾ machen aber meines Wissens als erste ausdrücklich darauf aufmerksam, daß bei einigen von ihnen untersuchten Almandinen das Verhältnis $SiO_3Fe:Al_2O_3$ nicht, wie es die strenge Auslegung der Formel verlangt, 3:4 beträgt, sondern daß sie Verhältnisse bis herunter zu 2,5:4 gefunden haben. Ich selbst habe früher bei anderer Gelegenheit verschiedene Granate analysiert (C. Min. A., 243, 253 und 346, 1927) und gefunden, daß die Analysenergebnisse in größerem oder geringerem Ausmaße von der Formel abweichen. Da ich damals starr an der strengen Gültigkeit der Granatformel festhielt, glaubte ich in allen Fällen diese oft nicht unbeträchtlichen Abweichungen zur Gänze auf Verunreinigungen des Analysenmaterials zurückführen zu müssen (es handelte sich immer um Granate, die als Gesteinsgemengteil auftraten) und berechnete die Granatanalysen in entsprechender Weise, gewiß zum Teil wenigstens mit Unrecht, da ich doch das Material recht sorgfältig ausgelesen hatte. Sicherlich wären die Abweichungen zum Teil richtig dadurch zu erklären gewesen, daß die Granatformel, starr angewendet, nicht in jeder Beziehung der Zusammensetzung gerecht wird. Denn zweifellos kann man annehmen, daß auch im Granat z. B. *Al* für *Si* oder *Mg* eintreten kann, wenn auch solchen Vertretungsmöglichkeiten im Granat vielleicht engere Grenzen gezogen sind als etwa im Amphibol. Solche

1) Allein bei den einfachen, typischen Orthosilikaten dürfte einigermaßen eine Konstanz dieses Verhältnisses vorliegen. Ich habe schon bei anderer Gelegenheit auf die Sonderstellung der Orthosilikattypen unter den Silikaten hingewiesen (C. Min. A., 400, 1928) und sie zu begründen versucht.

2) N. Jb. Min. B.-B. 58 A, 251. 1928.

Vertretungen würden natürlich das Verhältnis zwischen den 2-, 3- und 4-wertigen Metallen merklich ändern können. Man dürfte auch gar nicht erstaunt sein, wenn sich besonders in Kalkgranaten Alkalien, vorwiegend *Na* finden würde (manchmal wurden geringere Mengen von Alkalien in Granaten nachgewiesen, aber es läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, ob diese nicht Fremd Beimengungen angehörten), sofern dies der Gesteinschemismus zuließe.

Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Graz,
im Mai 1929.

Eingegangen den 24. Mai 1929.

XV. Sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse in Mineralien.

Von

Georg Laemmlein in Leningrad.

(Mit 46 Textfiguren.)

Wissenschaftliches Studium der Flüssigkeitseinschlüsse in Kristallen, die zuerst von D. Brewster (1) in seinen bekannten Arbeiten entdeckt wurden, führte zur Entdeckung einer neuen unbekannten Flüssigkeit, die als Einschuß in Mineralien aufgefaßt und später von Th. Simmler (2) als Kohlendioxyd bestimmt wurde. Versuche und Beobachtungen von H. Cl. Sorby (3) warfen ferner das interessante Problem der Bestimmung der thermodynamischen Bedingungen der Bildung der Mineralien und Gesteine auf, das sie durch Beobachtung über die Expansion der Flüssigkeitseinschlüsse während der Erwärmung des Präparats zu lösen suchten. Man vermutete, daß die Temperatur, bei der die Gasbläschen des Einschlusses verschwinden, die gewesene Bildungstemperatur der Kristalle sei. Das Studium der Flüssigkeitseinschlüsse, das parallel mit der physikalischen Chemie sich entwickelte, sucht diese zur Zeit als geologische Thermometer zu benutzen. Außer Sorby beschäftigten sich mit derselben Frage H. Vogelsang (4), H. Cl. Ward (5), A. P. Karpinsky (6), G. Spezia (7), J. Königsberger und W. J. Müller (8), G. Lincio (9), A. Johnsen (10), R. Scharizer (11) und schließlich R. Nacken (12).

Um so auffallender erscheint es uns, daß trotz der großen Zahl von Arbeiten die Frage der Bildung der Einschlüsse und die Morphologie dieser Erscheinung bis heute gänzlich unbehandelt geblieben ist. Seit der Zeit der klassischen Arbeiten von H. Cl. Sorby wurden nur wenige spezielle Untersuchungen unternommen, die neue Experimente oder Beobachtungen hinsichtlich dieser Frage geliefert haben¹⁾.

Wenn man alle beobachteten Einschlüsse in Mineralien in einem System zu vereinigen sucht, kann man sie ihrem genetischen Merkmal nach in zwei Gruppen einteilen:

1. primäre Einschlüsse und
2. sekundäre Einschlüsse.

¹⁾ Wenn man einige Bemerkungen in Arbeiten anderen Charakters, wie in jenen von J. W. Retgers (13), nicht erwähnt.

Die erste Gruppe läßt sich außerdem in zwei Untergruppen einteilen:
a) autogene und b) ksenogene Einschlüsse.

Als autogene Einschlüsse bezeichne ich Mutterlaugeneinschlüsse (bzw. Gläser und Grundmasse für pyrogene Mineralien), die durch Eigentümlichkeiten des Kristallwachstums und zwar bei einem skelett-, treppen- oder drusenartigen Charakter hervorgerufen werden. Deshalb sind sie immer mit realen kristallinen Flächen verbunden. Diese Einschlüsse kommen entweder in Flächen des wachsenden Kristalls vor, wobei sie oft in parallelen Schichten übereinander angeordnet sind, oder in einer Fläche, die sich als Spur der Bewegung einer Kante gebildet hatte, oder aber in einer Reihe oder Schnur, auf der sich als Bahn der Bewegung die Kristallspitze bewegt hatte. Die Vorstellung der möglichen Flächen von Einschlüssen wird durch die Idee der Anwachspyramide von F. Becke (14) begründet. A. Schubnikow (15) beschreibt auf Grund seiner Beobachtungen über Wachstum der Alaunkristalle alle Fälle von Einschlüssen von diesem Typus. Er macht darauf aufmerksam, daß Einschlüsse sich in denjenigen Flächen anordnen, die relativ größere Wachstumsgeschwindigkeit haben. Außerhalb der erwähnten Flächen und Richtungen kommen primäre Einschlüsse nie vor. Ich habe niemals sich durchschneidende Flächen mit primären Einschlüssen beobachtet. In einigen Fällen können die Flächen der Einschlüsse sich derart berühren, als ob sie sich schneiden würden. In Querschnitten beobachten wir das Bild einer zonaren Anordnung von Einschlüssen (Einschlüsse in Flächen) oder radiale Anordnung (Spur der Kanten = Spitzenbewegung). Typische Beispiele einer solchen Anordnung sind im Atlas von E. Cohen (16) gegeben. Dank der vollständigen Benetzung der Kristallfläche mit Mutterlauge tritt die Form autogener Einschlüsse entweder als eine vollständige negative Abbildung des Kristalls auf, oder sie bildet eine akzessorische Skulptur der Fläche im Moment des Einschließens.

Unter ksenogenen Einschlüssen verstehe ich Einschlüsse eines jeden fremden Körpers im Kristall, unabhängig von seinem Aggregatzustand im Moment des Einschließens (d. h. 1. fest 2. flüssig oder 3. gasförmig). Wenn der Fremdkörper sich auf die Fläche des wachsenden Kristalls setzt, wird er mechanisch von demselben umschlossen; oft kann man an Hand der Einschlüsse über die Tracht des Kristalles in seinen verschiedenen Wachstumsstadien Aussagen machen. Ksenogene flüssige Einschlüsse bilden sich aus Tropfen solcher Flüssigkeiten, die sich mit der Mutterlauge nicht vermischen. Da diese die Oberfläche des Kristalls schlecht oder gar nicht benetzen, so erhalten deren Flüssigkeitseinschlüsse die Form eines Tropfens, der aber während des Zuwachsens in der Wachstumsrichtung des Kristalls etwas deformiert wird. Als Beispiele solcher

Einschlüsse kann man Naphthatropfen im Steinsalze [A. Pelican (17)], oder im Calcit und besonders im Quarz [Ch. L. Reese (18), G. Lämmlein (19)] erwähnen. A. Karpinsky (6) erhielt im Laboratorium Olivenöleinschlüsse in Alaun. Es ist notwendig beizufügen, daß ksenogene Einschlüsse oft Spuren von Mutterlauge mechanisch aufnehmen.

Was die Anordnung dieser Einschlüsse betrifft, so ist es gerechtfertigt, auf die zonare Anordnung autogener Einschlüsse hinzuweisen, da es eine allgemeine Eigenschaft primärer Einschlüsse ist.

Der Gedanke, daß die Bildung einiger Flüssigkeitseinschlüsse (bzw. Gläser) nicht durch ihre primäre Entstehung erklärt werden kann, wurde zuerst von H. Vogelsang (20) ausgesprochen; die Existenz sekundärer Einschlüsse wurde überzeugend durch Beobachtungen von E. Kalkovsky (24), Al. A. Julien (22), Ch. W. Groß (23), K. Chrustschoff (24) und J. Judd (25)¹⁾ nachgewiesen. Es wurde vorausgesetzt, daß die Flüssigkeit in die Hohlräume des Kristalls längs feiner Risse eindrang, die sich nachher dicht schließen oder zuwachsen. Diese Idee wurde nur von F. Zirkel (26) in seinem Lehrbuch der Petrographie anerkannt, wo er einen ausführlichen Überblick über die Literatur (hinsichtlich dieser Frage) gibt. Da alle diese Beobachtungen ausnahmslos anlässlich petrographischer Untersuchungen gemacht wurden, und deshalb sehr spezielle und zufällige sind, wurden die sich ergebenden Schlußfolgerungen nicht auf andere Objekte ausgedehnt.

Die Aufgabe der folgenden vorläufigen Arbeit ist: experimenteller Beweis der Existenz derartiger Einschlüsse, Beobachtungen über den Mechanismus ihrer Bildung, Angabe von Beispielen solcher Einschlüsse in natürlichen Kristallen und indirekter Beweis ihrer sekundären Entstehung. In dieser Arbeit wird die Morphologie der sekundären Einschlüsse und der Mechanismus ihrer Bildung durchgehend als eine allgemeine Erscheinung vieler Mineralien betrachtet; den chemischen Anteil der Frage zu behandeln, ist nicht das Ziel dieser Arbeit, da es hierzu in jedem einzelnen Falle besonderer Untersuchungen bedarf.

Versuche mit Steinsalz, Salpeter und Alaun.

In durchsichtigen Steinsalzstücken, nach der Spaltfläche gespalten, kann man stets weiße trübe Schichten bemerken, die gewöhnlich parallel der Würfel- oder seltener parallel der Rhomben-Dodekaederfläche (Richtung der Gleitungsrisse) oder längs der zufälligen krummen Oberfläche

1) J. Judd vermutete, daß die Flüssigkeit mittels der »Flächen der chemischen Schwäche« in den Kristall eindringt und im Kristall Hohlräume ätzt und zwischen ihnen dendritartige Wände nachläßt.

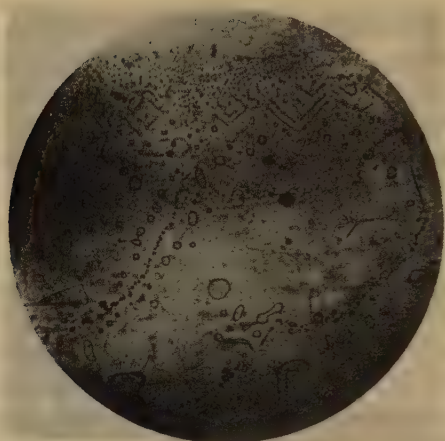


Fig. 4. Geheilter Riß im Steinsalz.
 Die Fläche des Risses ist der Abbildungsfläche gleich.
 Oben ist der auskeilende Teil des Risses.
 Vergr. 50fach.

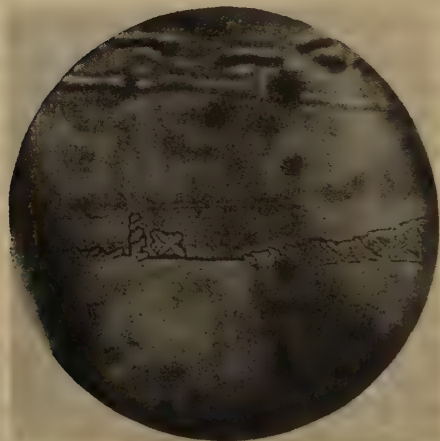


Fig. 2. Anfang des Heilungsprozesses des Risses im Steinsalz.
 Die obere Hälfte — der mit Lösung gefüllte Raum, wo ein flacher Dendrit wächst,
 die untere — der heile unberührte Teil des Kristalls.
 Vergr. 50fach.

verlaufen. Unter dem Mikroskop sieht man, daß diese Schichten aus kleinsten Flüssigkeitseinschlüssen bestehen, die dicht in einer Fläche angeordnet sind. Oft setzen solche Schichten mit Einschlüssen innerhalb des Kristalls scharf ab, indem an der gewöhnlich mugeligen Schichtgrenze die Einschlüsse ziemlich klein und sehr regelmäßig schachförmig angeordnet sind. Weiter vom Rande entfernt werden die Einschlüsse an der Oberfläche wesentlich größer, erreichen beträchtliche Dimensionen, bleiben jedoch sehr dünn. Ihre geometrischen Konturen gehen vom regelmäßigen negativen Würfel im dünnen Teile der Schicht in unregelmäßig gebrochene, verzweigte, schlauchförmige Flüssigkeitseinschlüsse über. Fig. 4 gibt ein Bild einer solchen Schicht mit beiden Typen von Einschlüssen.

Die Feststellung, daß diese Schichten mit Einschlüssen einander oft durchsetzen, deutet auf sekundäre Bildung und es galt, einen experimentellen Beweis für diese Vermutung zu erbringen.

In einem mittelgroßen durch Spaltung erhaltenen Steinsalzstück machte ich mit einer vorsichtig hineingedrückten Messerschneide einen Riß, der nur bis zur Mitte des Kristalls verlief und hier auskeilte. Die Grenzen eines solchen Spalts sind wegen der Newtonschen Ringe gut sichtbar; deren geringe Anzahl beweist die kleine Breite des Spalts (etwa der Länge einer Lichtwelle gleich). Nachher wurde in den Spalt ein Tropfen $NaCl$ -Lösung oder Wasser eingeführt, der dann wegen der Kapillarkräfte augenblicklich den Spalt ganz erfüllte. Nach kurzer Zeit konnte man beobachten, wie aus dem auskeilenden Teile des Risses ein kammartiger Dendrit zu wachsen begann, welcher in einigen Tagen den Riß gänzlich heilte. Dabei hafteten Tropfen von Mutterlauge mechanisch in den Verschlingungen des wachsenden Dendriten. Fig. 2 bildet einen solchen Dendriten und einen Teil des geheilten Risses mit Einschlüssen am Anfange des Prozesses ab. Dadurch ist das Wesen des Mechanismus der Bildung der sekundären Flüssigkeitseinschlüsse erkannt.

Die eigentümliche Bedingung der Materialzufuhr, die bei der Kristallisation im entfernten Keilraum des Risses stattfindet, zwingt $NaCl$ augenscheinlich nur in der Hauptrichtung des Wachstums (111) in Form eines Dendriten [(E. S. Fedorow (27), A. Knop (28))] zu wachsen. Da dabei das Wachstum des Dendriten zwischen den Wänden derselben Substanz verläuft, so ist ihr orientierender Einfluß auf den Dendriten natürlich. Im Wachstumsprozeß des Dendriten werden von Balken I. Ranges solche II. und III. Ranges herausgeschleudert, die schließlich untereinander zusammenwachsen; doch bleiben zwischen ihnen Reste von Mutterlauge haften. Je nach den Bedingungen der Materialzufuhr des heilenden Risses sind diese Teile mit Mutterlauge kleiner oder größer, seltener oder dichter angeordnet.

Wenn man die künstlich geheilten Risse mit oben beschriebenen Schichten von Einschlüssen in Steinsalzkristallen vergleicht, so findet man



Fig. 3.

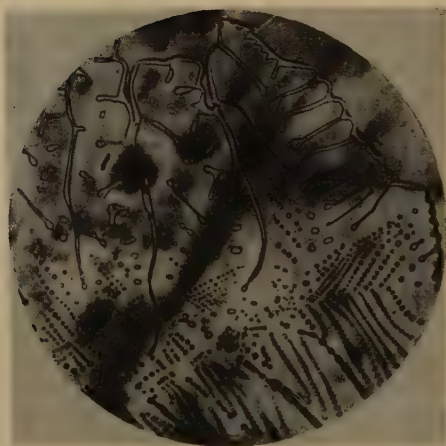


Fig. 4.

Fig. 3, 4. Wachstum des Dendriten im Risse eines Salpeterkristalls. Vergr. 85fach.

zwischen ihnen keinen Unterschied. Prozesse ähnlicher Heilung treten unzweifelhaft in jeder Steinsalzgrube auf und zwar in bedeutend größerem Maßstabe als in der von mir studierten, mikroskopisch kleinen Spalte.

Versuche des Aufwachsens von großen Salpeterkristallen, die im Laboratorium von A. Schubnikow angestellt wurden, lieferten mir das Material für Experimente mit Salpeter. Hier verläuft die Heilung des Spalts bzw. das Wachstum des Dendriten) bedeutend schneller als in Steinsalz; das ermöglicht einige neue Einzelheiten dieses Prozesses zu untersuchen.

Es fällt in Fig. 3, 4 und 5 [wo die gleichen Teile des Präparats zunächst nach einer Stunde (Fig. 4) und dann nach einem Tage (Fig. 5) vom Beginn des Versuches an gerechnet aufgenommen sind] auf, daß die zwischen den Balken des Dendriten eingeschlossene Mutterlauge nicht als fertiger formbeständiger Flüssigkeitseinschluß erscheint, sondern eine Umgestaltung erfährt, die eine Verkleinerung der Oberflächenenergie der Einschluß-

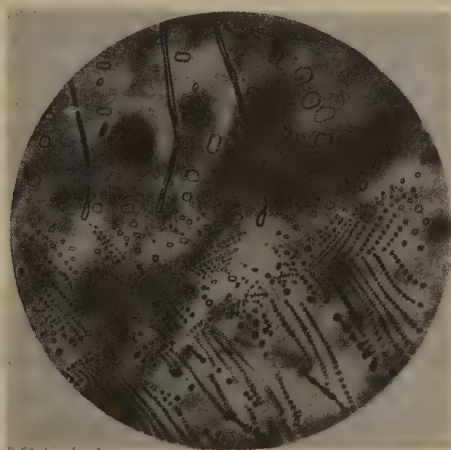


Fig. 5. Erklärung siehe Fig. 3/4.

wände bei gleichbleibendem Volumen anstrebt. Sie kann nicht durch Einfluß von Temperaturschwankungen erklärt werden, da der ganze Versuch bei Zimmertemperatur verläuft; bereits auf Fig. 3 und 4 (mit einer Zwischenpause von einer Stunde aufgenommen) bemerkt man deutlich die Tendenz der schlauchförmigen Einschlüsse, in kompakte negative Kristalle von rhomboedrischer Form zu verschrumpfen. Dabei zerfallen bei diesem Prozesse besonders lange, unregelmäßige Formen von Einschlüssen in der Weise, daß sie eine Reihe abgesonderter negativer Kristalle abschnüren, welche eine stabile Form von Flüssigkeitseinschlüssen in Salpeter bilden.

Im wesentlichen ist dieser Fall ein anschauliches Beispiel für beide (hier aufeinanderfolgenden) Typen von Flüssigkeitseinschlüssen, die von G. Friedel (29) festgestellt wurden. Die beim Wachstum entstandenen

Einschlüsse hatten zuerst konvexe Wände (*modelées par croissance*); nachher verwandeln sie sich beim Verteilungsprozesse des Stoffes der umgebenden Wände in Flüssigkeitseinschlüsse mit konkaven Wänden (*modelées par dissolution*).

Das nähere Studium dieses Prozesses der Heilung der Risse und der Bildung von sekundären Einschlüssen in seiner dynamischen Aufeinanderfolge beabsichtige ich an Hand einer Filmaufnahme durchzuführen.

Versuche mit Aluminiumalaunen gaben ebenfalls gute Resultate über die Heilung der Risse. Für diese Versuche wurden ziemlich große, in mehreren Schichten durchsichtige Oktaederkristalle benutzt; diese wurden in eine bei Zimmertemperatur leicht übersättigte Lösung eingetaucht, die zunächst bis 50°—60° C erwärmt wurde. Die Kristalle spalteten gewöhnlich sofort nach dem Würfel. Am anderen Tage erwies sich, daß die Spalten geheilt waren; doch waren sie wegen der erhaltenegebliebenen sekundären Mutterlaugeneinschlüsse sichtbar. In Kristallen, die bereits Schichten mit primären Flüssigkeitseinschlüssen besaßen, verlaufen die Risse oft nach diesen Flächen. Somit wird die Schicht mit sekundären Einschlüssen nach der Heilung auf die Schicht mit primären Einschlüssen gelegt. Ähnlichen Fällen begegnet man sicherlich oft in der Natur.

Das Problem der Bildung der sekundären Flüssigkeitseinschlüsse in Kristallen umfaßt das Studium der Bruchflächen des kristallinen Stoffes, sowie des Wachstums der orientierten Dendriten. Ergebnisse über Bruch und Gleitung des kristallinen Stoffes sind in Arbeiten von J. Lehmann (30) und W. Vernadsky (31) zusammengefaßt. Der Frage über das Wachstum der Dendriten ist eine mannigfaltige Literatur gewidmet.

Folgende Merkmale sind für sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse als charakteristische zu nennen:

1. Zusammenfallen von Schichten sekundärer Einschlüsse mit Spalt-, Gleitungs- und Kontraktionsrissen, wobei diese Schichten die Elemente des Kristallwachstums (zonare Färbung, zonar geordnete primäre Einschlüsse) durchschneiden.

2. Schichten mit sekundären Einschlüssen können nicht nur flach, sondern auch gekrümmt und wellenförmig sein; der erste Fall entspricht den oben erwähnten Rissen, der zweite einem muscheligen Bruche.

3. Der Riß kann parallel der Schicht mit primären Einschlüssen verlaufen; dann erfolgt bei der Heilung solch eines Risses ein Auflegen der sekundären Einschlüsse auf die primären.

4. Es können Fälle beobachtet werden, daß die Schicht mit den sekundären Einschlüssen nicht durch den ganzen Kristall verläuft, son-

dern innerhalb desselben abbricht (geheilter ausgekeilter Riß), wobei die Dimensionen der Einschlüsse sich vom stumpfen Ende des Risses gegen die äußere Öffnung vergrößern.

5. Einschlüsse können ihrer Fläche nach bedeutende Dimensionen erreichen, während ihre Dicke der Dimension des Risses angepaßt bleibt (vielleicht eine Ausnahme des ähnlichen Falls für Salpeter).

Diese Merkmale zugrunde legend untersuchte ich eine große Anzahl von Kristallen durchsichtiger Mineralien in der Sammlung des Mineralogischen Museums der Akademie der Wissenschaften in U.S.S.R., um die Anwesenheit solcher Erscheinungen in der Natur nachzuweisen und Beweismaterial für die vorliegende Beschreibung zu finden. In der Tat kommen sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse beinahe in allen Mineralien vor, besonders in solchen, die mit hydrothermalen und zum Teile mit pneumatolytischen Prozessen verbunden sind. Außer den Mineralien, die hier erwähnt wurden, fand ich sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse in: Sylvin, Carnallit, Korund, Calcit, Dolomit, Albit, Adular, Diopsid, Granat, Topas¹⁾, Euklas, Datolith, Phenakit, Axinit, Turmalin, Apophyllit, Chabasit, Analcim, Apatit, Coelestin, Anhydrit, Baryt, Gips.

Fluorit.

In der Sammlung der Flußspate im Mineralogischen Museum der Akademie der Wissenschaften in U.S.S.R. befindet sich ein farbloser Fluoritkristall aus Britsch-Mulla, (Sir-Darja-Gebiet, Turkestan), an dem Schichten von violetter Farbe längs den Oktaederflächen verlaufen, die, wie bereits G. Wyruboff (32) bemerkte, gewöhnlich der Anwachsform des Kristalls entsprechen. Diese zonare Färbung wird von einer Reihe von Flächen mit Flüssigkeitseinschlüssen durchsetzt, die in der Spaltrichtung und zum Teil in sich schneidenden, krummen Flächen angeordnet sind (Fig. 6). Die Einschlüsse sind wegen ihrer Totalreflexion schwarz; die Färbung des Fluorits ist nicht sichtbar. Die Einschlüsse erreichen eine Fläche bis 4 mm².

Andere Fluoritstücke (aus Scherlova Gora, Transbaikalien) sind schwach bläulich oder beinahe farblos. Die zonare Struktur der Kristalle besteht darin, daß vielfache Einschlüsse von Turmalinnadeln in parallelen Schichten angeordnet sind, indem innerhalb der Kristalle eine ganze Serie solcher Schichten parallel der Oktaeder- und Würfelflächen verlaufen. Dieses ganze System zonarer primärer ksenogener Einschlüsse wird von Schichten mit sekundären Flüssigkeitseinschlüssen in der Rich-

4) Rhythmische Prozesse in Rissen der Topaskristalle, die sich durch ein vollkommenes Gepräge auszeichnen, liefern ein ausgezeichnetes Material für ein spezielles Thema der Untersuchung.

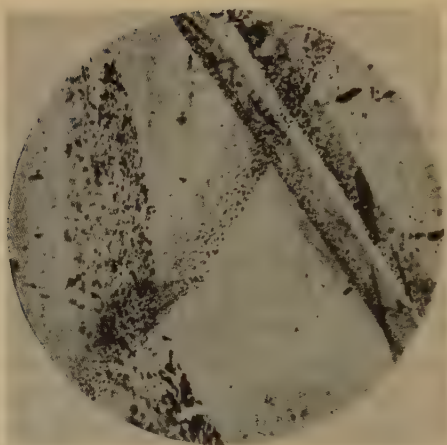


Fig. 6. Fluorit.

Eine nach der Spaltbarkeit verfertigte Platte mit einander schneidenden Schichten von sekundären Einschlüssen.

Vergr. 7 fach.

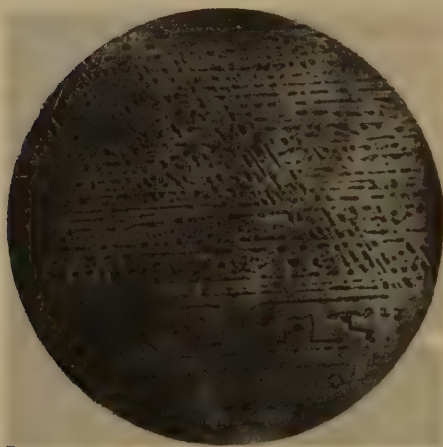


Fig. 7. Fluorit. Geheilter Spaltriß.

Oben — der auskeilende Teil des Risses.

Aufgenommen bei Seitenbeleuchtung des Kondensators.

Vergr. 460 fach.

tung von Spaltflächen oder oft von krummen Flächen durchschnitten. Die Dimensionen der Einschlüsse sind sehr verschieden: von ganz kleinen — nur bei starker Vergrößerung im dünnen Teile des geheilten Risses sichtbaren — bis enorm großen flachen Einschlüssen, die in Ausnahmefällen 1 cm^2 bei der Dicke von $1/10$ — und sogar $1/100$ mm erreichen. An einigen Stücken ist die Schicht mit sekundären Flüssigkeitseinschlüssen intensiv violett (teilweise oder vollständig) gefärbt, was für Fluorit späterer Generation eigentümlich ist [P. P. Sustschinsky (33)]. Oft werden große farblose Kristalle mit einer dünnen violetten Haut teilweise bedeckt. Einen ähnlichen Fall des geheilten Risses im Fluoritkristall mit einem Stoff von anderer Farbe beobachtete H. Steinmetz (34). In Fluoritkristallen von Scherlova Gora verlaufen die geheilten Risse selten durch den ganzen Kristall. Sie weisen gewöhnlich innerhalb des Kristalls eine fließende, mugeelige Grenze auf, das ermöglicht, keilförmige feine Teile solcher Risse zu beobachten, wenn die Prozesse der Heilung (des »Zuwachsens«) mit besonderer Regelmäßigkeit vor sich gehen. Auf der Photographie erkennt man am Ende des Risses sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse, die ihre Entstehung in einem oktaedrischen Dendriten klar erkennen lassen (Fig. 7).

Beryll.

Sekundäre Einschlüsse in Beryllkristallen aus mannigfaltigen Lagerstätten kommen häufig vor. Auf Grund der Beobachtungen an Brüchen in Beryll [J. Lehmann (30) und W. Vernadsky (31)] kann man

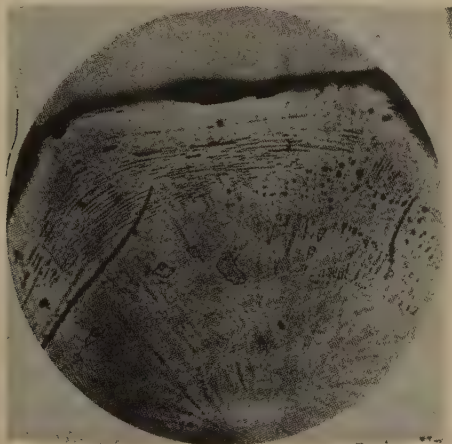


Fig. 8. Beryll. Ein Teil des ringförmigen Risses \parallel der Basis. Unten — bogenförmige Grenze des geheilten Risses, außerhalb welcher einzelne Einschlüsse nicht vorkommen.
Vergr. 40 fach.

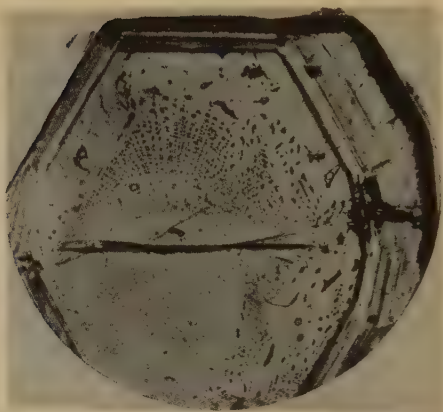


Fig. 9. Beryll.
Einschlüsse in einer der Basis parallelen Fläche.
Vergr. 47 fach.



Fig. 10. Beryll.
Einschlüsse in Fläche \parallel einem Prisma.
Oben — auskeilender Teil des geheilten Risses, von wo der Heilungsprozeß in der
Richtung nach unten begann.
Vergr. 65 fach.

schließen, daß Schichten mit Einschlüssen gewöhnlich \parallel der Basis oder dem Prisma (1070), seltener in zufälligen, krummen Flächen angeordnet sind. In Aquamarin aus Scherlova Gora, [kristallographisch von P. P. Sustschinsky (39) untersucht] sind geheilte Risse besonders gut ausgebildet; dabei sind solche Kristalle interessant, die von einem ringförmigen Peripherieriß umgürtet sind. Wegen der Totalreflexion sind sie in Kristallen leicht sichtbar. Wenn man ein Präparat mit einem solchen Riß \parallel der Basis verfertigt, so bemerkt man, daß er geheilt ist; dabei wird die Grenze, bis zu welcher der Riß reicht, sehr deutlich wahrgenommen (Fig. 8).

Interessant ist der Fall der Heilung des Risses in Aquamarin, wo Einschlüsse konzentrisch und gleichzeitig radial angeordnet sind (Fig. 9).

Die Heilung eines Risses parallel einem Prisma hat einen ganz anderen Charakter. Fig. 10 zeigt einen solchen Riß in seinem auskeilenden Teile im Beryllkristall von Mursinka (Ural).

Quarz.

Quarzkristalle liefern ein reiches Beobachtungsmaterial über sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse. Primäre Flüssigkeitseinschlüsse dagegen, insbesondere solche des autogenen Typus, kommen überaus selten vor (hauptsächlich in Amethysten). Es wird auch das Aufliegen von Schichten mit sekundären Einschlüssen auf primäre beobachtet, wenn augenscheinlich ein primärer Hohlraum sekundär mit Flüssigkeit gefüllt wird. So ist in Kristallen von Marmarosch (Ungarn) rings um die großen typischen primären Einschlüsse parallel dem Rhomboeder eine feine Schicht mit nicht minder typischen sekundären Einschlüssen in derselben Fläche angeordnet. Der geheilte Riß verläuft in der Fläche, die durch primäre Einschlüsse geschwächt ist.

Für die nähere Untersuchung und Beschreibung benutzte ich ausgezeichnete Quarzbipyramiden mit schmalen Streifen des Prismas, die aus Quarzporphyr des Samschwildo Berges (Bezirk von Belyj Kljutsch, 60 km von Tiflis, Transkaukasien) leicht ausgeschieden werden können.

Hier kann man oft Exemplare mit Brüchen \parallel dem Prisma und manchmal \parallel dem Rhomboeder beobachten. Wenn man einen Schliff \perp zur Hauptachse herstellt, so sieht man (Fig. 11), wie mannigfaltige Risse hauptsächlich \parallel dem Prisma den ganzen Kristall in drei sich schneidenden Richtungen spalten, wobei diese Risse die ausgezeichnet hervortretende zonare sechseckige Anordnung mit primären Einschlüssen durchsetzen. Doch sind diese Risse unzweifelhaft geheilt, da aus solchen Kristallen recht dünne Plättchen geschnitten und sogar poliert werden können, was eine beträchtliche mechanische Beanspruchung bedeutet.

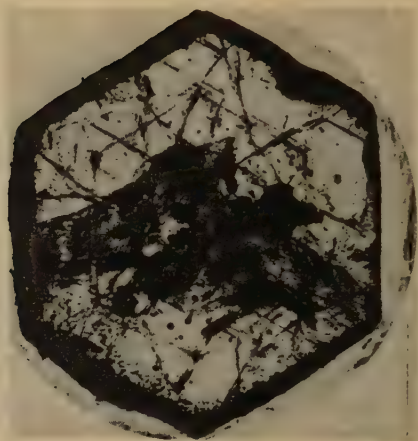


Fig. 11. Quarz aus Quarzporphyr.

Durchschnitt \perp der Hauptachse: zonar angeordnete primäre Einschlüsse
und ein System von Rissen parallel einem Prisma.

Vergr. 40 fach.

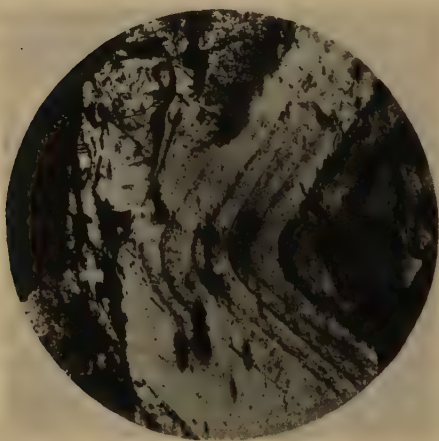


Fig. 12. Quarz.

Durchschnitt \parallel einem Prisma. Zonare primäre Einschlüsse.

Unten — einzelne große primäre Einschlüsse.

Im linken oberen Quadranten ein großer, sekundärer Einschluß.

Vergr. 47 fach.

Wenn man ein solches Präparat \parallel der Prismafläche herstellt (d. h. nach der möglichen Spaltfläche), ist es leicht einen derartigen Riß, d. h. eine Gruppe mit Flüssigkeitseinschlüssen in einer Fläche angeordnet, wahrzunehmen. Fig. 13 zeigt einen Riß mit Einschlüssen, der die zonar angeordneten, primären Einschlüsse durchsetzt.

Es ist zweckmäßig beide Formen von Einschlüssen zu vergleichen.

Fig. 14 und 15 zeigen zwei Querschnitte von primären Einschlüssen von gelblichem Glase, aus denen zonare Häutchen gebildet werden: links \perp der Hauptachse und rechts \parallel dem Prisma. Sie stellen typische negative Kristalle von etwas skelettartiger Form mit einem großen kugelförmigen unbeweglichen Gasbläschen dar. Die Dimensionen der Einschlüsse

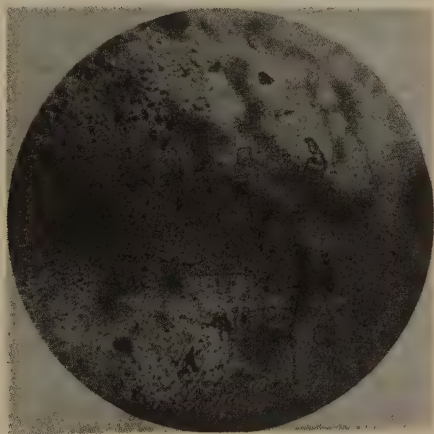


Fig. 13. Quarz. Durchschnitt parallel einem Prisma. Zonare primäre Glaseinschlüsse werden von einer Fläche mit Flüssigkeitseinschlüssen durchschnitten. Vergr. 400 fach.

schwanken in ziemlich weiten Grenzen (Fig. 12); wahrscheinlich hängen diese von der Größe des Bläschens ab, das sich während des magmatischen Wachstumsstadiums des Quarzes auf die Kristallfläche setzte.

Einen ganz anderen Charakter weisen jene Einschlüsse auf, die in Flächen angeordnet sind, welche zonare Häute mit primären Glaseinschlüssen durchsetzen. Das sind Flüssigkeitseinschlüsse mit einer flachen Gaslibelle, die sich beim Erwärmen verschiebt. Beinahe in jedem Einschlusse findet sich ein ziemlich großer Würfelkristall, wahrscheinlich NaCl (Fig. 16); zudem ist auch die Form der Einschlüsse eine ganz andere. Im Gegensatz zu den primären Einschlüssen (negativen Kristallen, die in allen Richtungen regelmäßig entwickelt sind) haben die sekundären Flüssigkeitseinschlüsse die dominierende Entwicklung nur in der Fläche ihrer

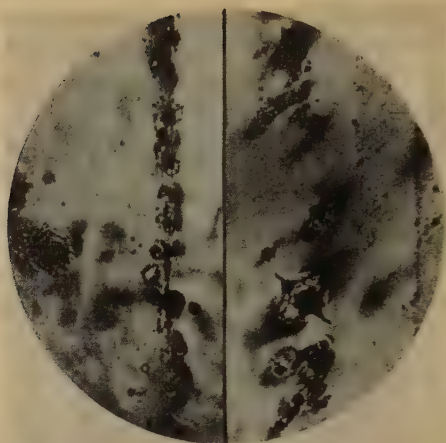


Fig. 44. Primäre Glaseinschlüsse.
Links ein Durchschnitt \perp der Hauptachse.
Rechts \parallel einer Prismenfläche.
Vergr. 480 fach.

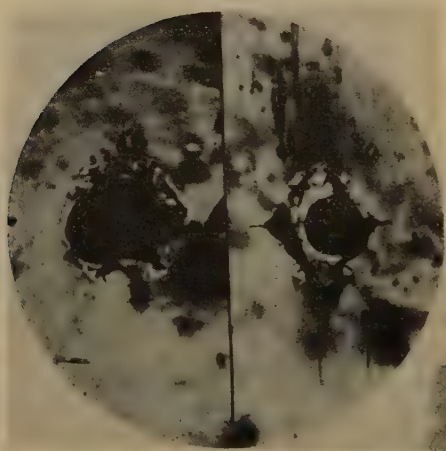


Fig. 45. Dasselbe bei einer stärkeren Vergrößerung.
Skelettartiger Charakter negativer Kristalle.
Gasbläschen — ein dunkler Fleck.
Vergr. 300 fach.

Anordnung (geheilter Riß), während sie in der dazu senkrechten Richtung durch die Dicke des Risses bedingt wird.

Ein derartiger Unterschied des Charakters der Anordnung, der Form und des füllenden Stoffes beider Typen von Einschlüssen kann in keinem Fall bei gleichzeitiger Bildung erklärt werden.

Die Bildung von Brüchen in pyrogenem Quarz und ihre nachträgliche Heilung unter Entstehung von sekundären Flüssigkeitseinschlüssen stelle ich mir folgendermaßen vor: In der intratellurischen Phase wurden Gasbläschen während des Wachstumsprozesses vom Quarzkristall mit Glas umschlossen. Nach der Effusion wurde die Temperatur niedriger

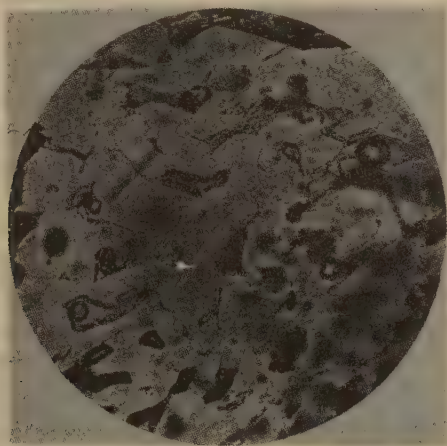


Fig. 16. Quarz. Durchschnitt \parallel einem Prisma. Sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse mit NaCl -Würfeln. Vergr. 420 fach.

und somit trat die Erstarrung des Magmas ein; danach folgte bei der weitem Erniedrigung der Temperatur gegen 575° die Inversion der hexagonalen Modifikation des α -Quarzes in die trigonale Modifikation des β -Quarzes. Diese Umwandlung, die eine Veränderung des Raumgitters und des Volumens im Gefolge hat, ist nach der Meinung von A. E. Fersmann (37) die Ursache der Gleitung und der Brüche in pyrogenen Quarzen. Die Bruchflächen verlaufen \parallel einem Prisma, seltener \parallel einem Rhomboeder. Wenn in der Reihe der postvulkanischen Prozesse eine hydrothermale Phase folgt, werden die überall durchdringenden Lösungen in die Risse eindringen und diese heilen. Dabei wird natürlich β -Quarz ausgeschieden.

Ich glaube, daß die Möglichkeit der Bildung von sekundären Flüssigkeitseinschlüssen in Quarz durch das beschriebene Beispiel genügend bewiesen ist.

Wie weit der Prozeß einer derartigen Bildung sekundärer Flüssigkeitseinschlüsse in Quarz verbreitet ist, werden wahrscheinlich weitere Untersuchungen zeigen; es gibt aber Grund anzunehmen, daß diese Erscheinung sehr verbreitet ist und gewöhnlich durch primäre Einschlüsse fehlerhaft erklärt wurde. Unzweifelhaft kann eine analoge Erscheinung auch in Quarzsandsteinen und im Quarzit beobachtet werden, wo der Prozeß des sekundären Anwachsens des Quarzstoffes auf Körnern bekannt ist [R. D. Irving and C. R. Van Hise (38)].

In großen Kristallen aus hydrothermalen oder Pegmatitgängen kommen oft geheilte Risse mit Einschlüssen vor, die nicht nach einem Prisma oder Rhomboeder, sondern nach einer beliebigen Fläche verlaufen, die keiner Wachstumsform des Quarzes nahe steht [z. B. subparallel der Basis, G. Fischer (39)]. In diesem Falle konnte ein flacher Dendrit im Risse nicht aufwachsen; von den Wänden des Risses gehen dann mehrköpfige Bürsten aus, die beim Umschließen charakteristische »zottige« Schichten mit Einschlüssen bedingen. Einzelne Einschlüsse stehen der Form nach den negativen Kristallen nahe; es scheint, daß sie nicht in einer Fläche angeordnet sind.

Doch konnten derartige »zottige« Schichten mit Einschlüssen auch bei der Heilung von interessanten Brüchen nach zusammengesetzten zackigwellenförmigen Flächen, die bei P. F. Kerr (40) beschrieben sind, entstehen.

A. Lacroix beobachtete eine Menge in Reihen angeordneter Flüssigkeitseinschlüsse in gebogenen, deformierten Quarzkristallen aus Gängen. Die Deformation der Kristalle, sowie die Entstehung der Flüssigkeitseinschlüsse in ihnen erklärte er als sekundäre Erscheinung (41).

Zusammenfassung.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind:

1. Es wurden sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse, wie man sie in natürlichen Kristallen beobachten kann, experimentell dargestellt.
2. Die Bildung der sekundären Flüssigkeits- und Gaseinschlüsse wird als Resultat einer dendritartigen Heilung der Risse in Kristallen aufgefaßt.
3. Es handelt sich um eine allgemeine Erscheinung, die in einer ganzen Reihe von Mineralien weit verbreitet ist.
4. Die Untersuchung von sekundären Einschlüssen führt zu folgenden Untersuchungen: 1. über die Bildung der Risse in Kristallen und 2. über deren Skelettwachstum.
5. Versuche, die thermodynamischen Bedingungen der Kristallbildung auf Grund der Untersuchung von sekundären Einschlüssen zu bestimmen, verlangen, genau den Charakter der primären von sekundären Einschlüssen zu unterscheiden.

6. Bei Untersuchungen von Minerogenesis ist es notwendig, auf sekundäre Flüssigkeitseinschlüsse nebst anderen sekundären Veränderungen, wie die Erscheinung der Ätzung und der Verwitterung zu achten.

Literatur.

1. David Brewster, On the existence of two new-fluids in the cavities of Minerals. Trans. Soc. Edinb. **10**, 4—44. 1823. On the refractive power of the two new-fluids in minerals. Ibid. **10**, 407—427. 1826. On the modification of the doubly refracting and physikal structure of topaz by elastic forces emanating from minute cavities. Ibid. **16**, 7—9. 1849. Account of a remarkable fluid cavity in topaz. Phil. Mag. (Ser. 4) **5**, 235—236. 1853. On the pressure cavities in topaz, beryl and diamond, and their bearing an geological theories. Trans. Edinb. **28**, 39—44. 1861.
2. R. Th. Simmler, Versuch zur Interpretation der von Brewster im Jahre 1826 in Krist. Min. entdeckten, sehr expansibeln Flüssigk. Pogg. Ann. **105**, 406—466. 1858.
3. H. Cl. Sorby, On the microscopical structure of crystals. J. geol. Soc. **14**, 453 bis 500. 1858.
4. H. Vogelsang, Nachtrag zu der Abhandlung »Über Flüssigkeitseinschlüsse in Gesteinen«. Pogg. Ann. **187**, 257—271. 1869.
5. H. Cl. Ward, On the liquid-Cavities in the quartz-bearing rocks of the lake-district. J. geol. Soc. **31**, 563—589. 1875.
6. A. Karpinsky, Über Vorkommen von Einschlüssen liquider Kohlensäure in Mineralien. (russ.) »Gornji Journal« (Bergjournal) St. Petersburg. **2**, 96—117. 1880.
7. G. Spezia, Sulle inclusioni di anidride carbonica liquida nella anidrite nel Traforo del Sempione. Atti. Accad. Torino. **39**, 521—532. 1904. Sulle inclusioni di anidride carbonica liquida nella calcite di Trawersella. Ibid. **42**, 409—417. 1907.
8. J. Königsberger u. W. J. Müller, Über die Flüssigkeitseinschlüsse im Quarz alpiner Mineralklüfte. C. Min. **72**—77. 1906.
9. G. Lincio, D'una dolomite ferrifera del traforo del Sempione. Atti. Accad. Torino. **46**, 969—988. 1911.
10. A. Johnsen, Über die Paragenese von α -Quarz und Kohlensäure. Ber. Bayer. Akad. W. **321**—328. 1920.
11. R. Scharizer, Zur Frage der Bildung der Einschlüsse von flüssigem Kohlendioxyd in Mineralien. C. Min. **443**—448. 1920.
12. R. Nacken, Welche Folgerungen ergeben sich aus dem Auftreten von Flüssigkeitseinschlüssen in Mineralien? Ibid. **42**—20, 35—43. 1921.
13. J. W. Retgers, Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. V. Z. phys. Chem. **9**, 272—278. 1892.
14. F. Becke, Der Aufbau der Kristalle aus Anwachskegeln. »Lotos«, N. F. **14**, 1—18. 1894.
15. A. Schubnikow, Lehrbuch der Kristallographie (russ.) Ekaterinburg. **48**—49. 1923.
16. E. Cohen, Sammlung von Mikrophographien. Stuttg. 1900. Anordn. von Einschl.-Taf. **45**, **46** u. **47**.
17. A. Pelikan, Das Tetrakishexaeder (102) am Steinsalz von Starunia. Tschermak **12**, 463—486. 1891.
18. Ch. L. Reese, Petroleum inclusion in Quartz crystals. Am. Soc. **20**, 793—797. 1898.
19. G. Lämmlein, Quarzwilling nach dem Gesetze \mathcal{A} von Tiflis. Z. Krist. **63**, 291—294. 1926.

20. H. Vogelsang, Philosophie der Geologie und Mikroskopische Gesteinsstudien. Bonn. 454—456, 495—497. 1867.
21. E. Kalkowsky, Die Gneißformation des Eulengebirges. Leipzig. 7. 1878.
22. Al. A. Julien, Amer. quart. Microscop. journ. 1879 (zitiert nach F. Zirkel).
23. Ch. W. Croß, Studien über bretonische Gesteine. Tschermak 3, 374, 376. 1884.
24. K. Chrustschoff, Über sekundäre Glaseinschlüsse in den Gemengteilen gefritter Gesteine. Ibid. 4, 473—503. 1882.
25. J. W. Judd, A contribution to the theory of schillerization. Min. Mag. 7, 84—92. 1886.
26. F. Zirkel, Lehrbuch der Petrographie. 2. Aufl. Leipzig. 1, 179—181, 188—190 1893.
27. E. S. Fedorow, Kursus der Kristallographie (russ.) 3. Aufl. St. Petersburg. 282. 1901. Einfluß der Dicke der Lösungsschicht auf die Kristallisation. Ann. Mines. à St. Petersburg. 3, 349. 1911.
28. A. Knop, Molekularconstitution und Wachstum der Kristalle. Leipzig. 1867.
29. G. Friedel, Leçons de Cristallographie. Paris. 288. 1926.
30. J. Lehmann, Kontraktionsrisse an Kristallen. Z. Krist. 11, 608—612. 1886.
31. W. Vernadsky, Gleitungserscheinungen d. kristallin. Stoffe (russ.) Wiss. Abh. d. Mosk. Univ. 13. 1897.
32. G. Wyrouboff, Nouvelles recherches microscopiques sur les substances colorantes de Flourines. B. Soc. Nat. Moscou. 40, 228—240. 1867.
33. P. P. Suščinskij, Note sur la structure geologique et les minéraux de la montagne Serlovaja en Transbaicalie (russ.) B. Acad. Russ. (Ser. 6). 11, 516. 1917.
34. H. Steinmetz, Orientierte Einschlüsse in Fluorit. Z. Krist. 58, 339. 1923.
35. F. Scharff, Über die Bauweise der würfelförmigen Kristalle. N. J. Min. 385—425. 1864. Treppen- und Skelettbildung einiger regulären Kristalle. Abh. Senckenberg. Naturf. Gesellsch. 11, 231—266. 1879.
36. P. P. Suščinsky, Aigne-marine de la Scherlowa-gora en Transbaicalie. (russ.) Ann. de l'Inst. Polytechn. du Don à Novotscherkassk. 10, 181—221. 1926.
37. A. E. Fersmann, Sur la nature des cristaux du quartz des roches porphyriques. (russ.) B. Acad. St. Pétersb. (Ser. 6) 7, 1001—1006. 1913.
38. R. D. Irwing and C. R. van Hise, On Secondary enlargements of mineral fragments in certain rocks. B. geol. Survey. 8. 1884.
39. G. Fischer, Mechanisch bedingte Streifungen an Quarz. C. Min., Abt. A. 210 bis 213. 1925.
40. P. F. Kerr, The significance of strain structure in quartz from Ductown, Tennessee. Am. Min. 11, 206—209. 1926.
41. A. Lacroix, Sur les déformations subies par les cristaux de quartz des filons de Pitourles-en-Lordat (Ariège). Bl. Min. Franc. 14, 306—313. 1894.

Kristallogr. Laboratorium des Mineral. Museums d. Acad. d. Wissensch. 1929.

Eingegangen 3. Juni 1929.

XVI. Die Raumgruppe des Antimonits Sb_2S_3 .

Von

C. Gottfried und E. Lubberger in Berlin-Dahlem.

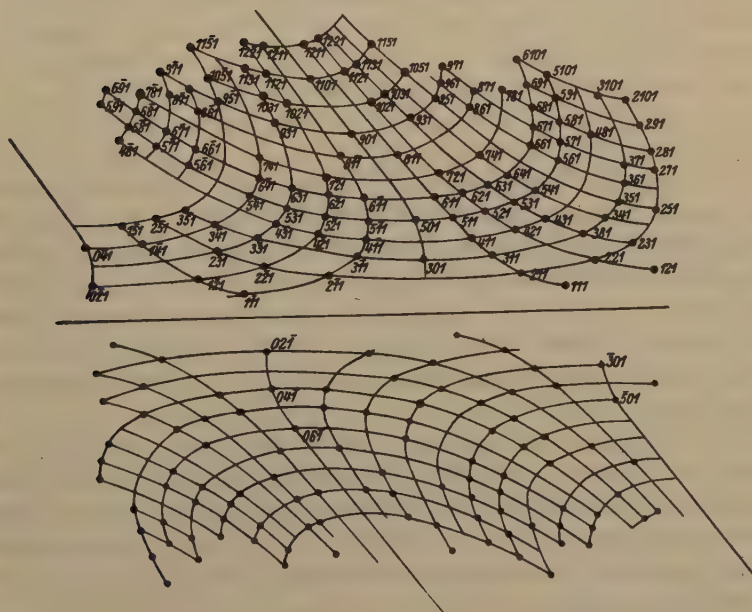
(Mit 4 Textfiguren.)

In einer früheren Veröffentlichung hat der Eine von uns in dieser Zeitschrift¹⁾ über die Raumgruppe des Antimonits berichtet. Die damaligen Resultate waren auf Grund von Drehkristallaufnahmen erhalten worden. Da diese Diagramme durchweg äußerst linienreich waren, und zum Teil aufgespaltene Reflexe zeigten, war eine eindeutige Indizierung nicht durchführbar. Es war infolgedessen auch nur unter Vorbehalt die Raumgruppe V_h^1 angegeben worden. Eine eindeutige Bestimmung der Raumgruppe erschien nur möglich durch Verfeinerung der Aufnahmemethodik. Durch das Entgegenkommen der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei, ist der Eine von uns im Besitz eines Weissenbergschen Röntgengoniometers, mit dem Aufnahmen erhalten wurden, die eine eindeutige Indizierung und somit eine exakte Bestimmung der Raumgruppe erlaubten.

Das benutzte Goniometer hatte einen Kameradurchmesser von 69,4 mm. Die Verschiebung bei einer Drehung von 180° betrug 18 cm. Verwandt wurde zu den Aufnahmen eine technische Röhre (Phönix) mit Cu-Antikathode. Bei einer Spannung von 40 KV. max. und 8—10 Milliampere schwankte die Dauer der Aufnahmen zwischen 20—25 Stunden. Verwandt wurden zu den Aufnahmen Agfa-Röntgen-Zahnfilme, die uns von der I. G.-Filmfabrik in Wolfen freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden waren. Diese Zahnfilme eignen sich besonders gut zu Röntgenaufnahmen, da sie ein absolut schleierfreies Negativ liefern.

Die Dimensionen der Elementarzelle waren früher bestimmt worden zu $a = 11,39$, $b = 11,48$ und $c = 3,89$ Å.E. Das hieraus errechnete Achsenverhältnis beträgt $a:b:c = 0,922:1:0,388$. Gegenüber dem kristallographisch bestimmten Verhältnis $a:b:c = 0,99257:1:1,01788$ ist die Länge des c -Achsenabschnittes demnach nur ein Drittel des kristallographisch gefundenen.

1) Z. Krist. 65, 428. 1927.

Fig. 3. Drehung um $[004]$ (Äquator).

Im Elementarbereich sind vier Moleküle Sb_2S_3 enthalten. Es wurden vier Aufnahmen mit Drehung um die drei Hauptachsen angefertigt, bei der Drehung um $[001]$ wurde außer dem Äquator noch die erste Schichtlinie, bei Drehung um $[100]$ und $[010]$ nur der betreffende Äquator aufgenommen. Die Diagramme selbst sind als Nachzeichnungen (Fig. 1—4) beigegeben. In der folgenden Tabelle sind die beobachteten Reflexe der besseren Übersicht wegen zusammengestellt.

Tabelle 4.

Zusammenstellung der beobachteten Reflexe.

$(h00)$	$(0k0)$	$(00l)$	$(0kl)$	$(h0l)$	(hko)
200	020	002	021, 062, 023	101 602, 303	120 220 310.
—	040	004	041, 0102, 043	301 802, 503	130 230 320.
600	060		061, 0122, 063	501 1002, 903	160 240 330.
800	080		0104,	901	170 250 340.
1000	0100		0121,		180
1200	0120				
(hkl)					
111, 211, 311, 411 ... 121, 221, 421, 521 ... 231, 331, 431					
141, 341, 541, 641 ... 151, 251, 351 ... 361, 561, 761 ... 291,					
591 ...					
2101					
3101					
5101					
6101					

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die zugrunde liegende Zelle weder raumzentriert, noch flächenzentriert sein kann. Gegen die Raumzentrierung sprechen die Reflexe 111, 311 usw., gegen Zentrierung der a -Fläche die Reflexe 021 und 101, gegen Zentrierung der b -Fläche die Reflexe 130 und 021, gegen Zentrierung der c -Fläche schließlich die Reflexe 021 und 101. Unter der Annahme, daß der Antimonit rhombisch-bipyramidal kristallisiert, liegt demnach die Translationsgruppe $D_{2h}p^1$ vor.

Betrachtet man nun zuerst die Reflexe, die in der Zone (hko) auftreten, so sieht man, daß außer den ungeraden Ordnungen der beiden Pinakoide $(0k0)$ und $(h00)$ keine gesetzmäßigen Auslöschungen auftreten. Es sind eine ganze Reihe von Vierecken zwischen den Kurven $h = \text{konst.}$ und $k = \text{konstant.}$ vorhanden, deren sämtliche vier Ecken besetzt sind.

¹ Die Raumgruppendifkussion wird nach der Methode von C. Hermann, Z. Krist. 68, 257. 1928 durchgeführt.

Es folgt hieraus, daß die Spiegelebene senkrecht zu $[001]$, d. h. senkrecht zur Nadelachse der Kristalle, keine Gleitkomponente haben kann, sondern eine echte Spiegelebene sein muß. Der Kennvektor ist daher 00π , das Symbol μ .

Aus der Aufstellung der vorkommenden Reflexe ist ersichtlich, daß in der Zone $(0kl)$ außer den Pinakoiden $(00l)$ und $(0k0)$, die nur in geraden Ordnungen reflektieren, nur solche Ebenen $(0kl)$ reflektieren, deren k eine gerade Zahl ist. Über die Spiegelebene senkrecht zur X -Achse lassen sich durch das Auftreten von (021) , (041) , (023) und (043) die Symbole γ und ν ausschließen. Als Symbol dieser Spiegelebene kommen daher μ und β in Betracht. Die dritte Spiegelebene, senkrecht zur Y -Achse kann infolge des Auftretens von (101) und (103) nicht die Symbole α oder γ mit den Kennvektoren $\frac{1}{2}y0$ oder $0y\frac{1}{2}$ haben, sondern nur μ oder ν mit den Kennvektoren oyo oder $\frac{1}{2}y\frac{1}{2}$.

Es ergeben sich demgemäß die folgenden vier möglichen Raumgruppen: $D_{2h}p\mu\mu\mu$, $D_{2h}p\mu\nu\mu$, $D_{2h}p\beta\mu\mu$, $D_{2h}p\beta\nu\mu$.

Macht man nun die Annahme, daß auch die Auslöschungen der drei Pinakoide raumgruppenmäßig bedingt sind, so lassen sich von den obigen vier Raumgruppen drei ausschalten.

Wie bereits festgestellt worden ist, ist die Spiegelebene senkrecht zur Z -Achse eine echte Spiegelebene. Die Auslöschung von (100) in ungeraden Ordnungen läßt sich dann nur so erklären, daß die Spiegelebene senkrecht zur Y -Achse in der X -Richtung die Gleitkomponente $\frac{1}{2}$ hat. Da nach unseren obigen Überlegungen der Spiegelebene senkrecht zur Y -Achse nur die Symbole μ oder ν in Frage kamen, so ist ν die einzige Möglichkeit, die die Auslöschungen von (100) erklärt. Der Kennvektor für ν ist $\frac{1}{2}y\frac{1}{2}$. Dieses Symbol verlangt, daß von den Ebenen $(h0l)$ nur solche Ebenen reflektieren, deren $h+l$ eine gerade Zahl ist, was in der Tat gefunden wurde. Zugleich wird hierdurch auch das Fehlen aller ungeraden Ordnungen von (001) erklärt. Das Symbol der Spiegelebene senkrecht zur Y -Achse ist demnach ν .

Wendet man diese Überlegungen auf die Auslöschungen der Pinakoide (010) an, so ergibt sich, daß die Spiegelebene senkrecht zur X -Achse in der Richtung der Y -Achse die Gleitkomponente $\frac{1}{2}$ haben muß. Das Symbol kann demnach nur β oder ν sein. Die Auslöschungen von (011) wird weiterhin nur durch die Symbole β oder γ , nicht durch μ oder ν erklärt. Das wahrscheinlichste Symbol für die Spiegelebene senkrecht zur X -Achse ist infolgedessen β . Für die Raumgruppe erhält man also das Symbol $D_{2h}p\beta\nu\mu$. Es ist dies die Schönfliessche Raumgruppe V_h^{16} in der Aufstellung von Niggli. In dieser Aufstellung ist die Nadelachse als c -Richtung angenommen. Die Spiegelebene senkrecht zu

dieser Nadelachse ist demnach eine echte Spiegelebene, während die beiden dazu senkrechten Spiegelebenen Gleitspiegelebenen sind, und zwar die Spiegelebenen $(100)_{\frac{1}{4}}$ und $(100)_{\frac{3}{4}}$ mit der Gleitkomponente $b/2$ und die Spiegelebenen $(040)_{\frac{1}{4}}$ und $(040)_{\frac{3}{4}}$ mit der Gleitkomponente $a/2 + c/2$.

Zusammenfassung.

Für den Antimonit mit den Kantenlängen $a = 11,39$, $b = 11,48$ und $c = 3,89$ Å.E. wurde durch Aufnahmen mit dem Weissenbergschen Röntgengoniometer die Raumgruppe $D_{2h}p\beta\nu\mu$ (V_h^{16}) sichergestellt. Im Elementarkörper sind vier Moleküle Sb_2S_3 enthalten.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

Eingegangen am 6. Juni 1929.

XVII. Strukturbestimmung von drei organischen Substanzen.

Von

A. Burgeni, F. Halla und O. Kratky in Berlin und Wien.

d-Tyrosinchlorhydrat

(Chlorhydrat der β -Oxyphenyl- α -Amino-propionsäure)



Nach Haushofer¹⁾ kristallisiert die Substanz in der monoklin-sphenoidischen Kristallklasse (C_2):

$$a : b : c = 0,5642 : 1 : 4,2550, \quad \beta = 101^\circ 28'.$$

Die Dichte, nach der Schwebemethode in einem Gemisch von Bromoform und Toluol ermittelt, ergab sich zu $d = 1,426$.

Brauchbare Kristalle von 1—2 mm Größe wurden durch Verdunsten einer Lösung von reinstem käuflichen Tyrosin in konzentrierter Salzsäure im Thermostaten erhalten.

a) Bestimmung der Translationsgruppe: Drehkristallaufnahmen um die drei Achsenrichtungen ergaben die Achsenlängen

$$a = 5,03; \quad b = 8,97; \quad c = 22,50 \text{ \AA}; \quad a : b : c = 0,56 : 1 : 2,505.$$

Gegenüber dem Grothschen Achsenverhältnis erscheint also die *c*-Translation verdoppelt.

Die Basisfläche (100) ist nicht zentriert, wie eine Drehkristallaufnahme um [110] ergab. Eine Schwenkaufnahme nach der (100)-Ebene ergab mit Sicherheit das Auftreten der Reflexe ($\bar{2}10$), ($\bar{3}10$), ($\bar{1}20$), (210), (310), (200); Raumzentrierung würde Auslöschung für $\Sigma h_i \equiv 1 \pmod{2}$ verlangen; dagegen spricht das Auftreten der Reflexe ($\bar{2}10$), ($\bar{1}20$), (210). Zentrierung von (100) müßte die Reflexe mit $k + l \equiv 1 \pmod{2}$, Zentrierung von (010) die Reflexe mit $h + l \equiv 1 \pmod{2}$ zum Verschwinden bringen. Dagegen spricht das Auftreten von ($\bar{2}10$), ($\bar{3}10$), (210), (310) bzw. ($\bar{3}10$), ($\bar{1}20$), (310). Sämtliche Zentrierungen sind also ausgeschlossen und es liegt das einfache Translationsgitter Γ_m vor.

Nach der Braggschen Beziehung ergibt sich die Zahl der Moleküle im Elementarkörper zu

1) Groth, Chem. Kristallographie, Bd. IV, Leipzig 1917 bei Engelmann, S. 590.

$$n = \frac{5,03 \cdot 8,97 \cdot 22,5 \cdot \sin 78^\circ 32' \cdot 1,426 \cdot 60,6}{217,6} = 3,96 \sim 4.$$

b) Bestimmung der Raumgruppe: Raumgruppen der Klasse C_2 mit Γ_m als Translationsgruppe sind nur C_2^1 und C_2^2 . Eine Schwenkaufnahme nach (010), auf der die ungeraden Ordnungen dieser Ebene ausgelöscht sind, entscheidet mit großer Wahrscheinlichkeit für C_2^2 .

c) Der Mikrobaustein: Die Zähligkeit der Leitpunktlagen¹⁾ in C_2^2 ist 2, d. h. wir müssen, entsprechend $n = 4$ zwei Moleküle zu einem asymmetrischen Mikrobaustein zusammenfassen. Für diese Polymerisation im Kristallzustand ist aus Beobachtungen in Dampf und Lösung kein Anhaltspunkt bekannt, sie liegt jedoch ganz im Rahmen anderweitiger Erfahrungen.

d) Der Kettenbaustein: Das Vorliegen der Raumgruppe C_2^2 steht mit den Weissenbergschen Bauprinzipien in gutem Einklang, indem als Verkettungsprinzip der Mikrobausteine eine zweizählige Schraubenachse auftritt.

Tetramethylester der Methantetrakarbonsäure: $C \cdot (COO \cdot CH_3)_4$, (Schollscher Ester).

Das uns von Herrn Professor Scholl gütigst zur Verfügung gestellte Präparat wurde durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt. Durch langsames Verdunsten wurden aus demselben Lösungsmittel schöne Kristalle von nadelförmigen Habitus und quadratischem Querschnitt erhalten. Die Dichte, nach der Schwebemethode in wässriger KJ -Lösung bestimmt, war $d = 1,33$.

a) Bestimmung des Kristallsystems. Die Vermessung am Goniometer ergab, daß die Ebenen parallel der Nadelachse untereinander rechte Winkel bilden, was allein schon mit großer Wahrscheinlichkeit für das tetragonale System entscheidet. Eine Laue-Aufnahme parallel zur Nadelachse zeigte einwandfrei tetragonale Symmetrie (C_{4v}). Bei der optischen Untersuchung erwiesen sich die Kristalle als optisch-einachsrig, wodurch das kubische System streng ausgeschlossen ist. Diese Einachsrigkeit blieb auch dann bestehen, wenn die Wellenlänge des Lichtes in weiten Grenzen variiert wurde, so daß das optische Verhalten kein zufälliges, nur für eine bestimmte Wellenlänge geltendes, sein kann. Die Kristallsysteme niedrigerer Symmetrie kommen daher nicht in Betracht.

b) Translationsgruppe: Zu ihrer Bestimmung sind im tetragonalen System fünf Drehkristallaufnahmen erforderlich mit folgenden Drehachsen:

¹⁾ K. Weissenberg, Z. phys. Chem., A **139** (Haberband), 529. 1928.

1. Hauptachse,
- 2., 3. und 4. zwei Nebenachsen und eine Basisdiagonale oder beide Basisdiagonalen und eine Nebenachse. (Unsere Aufnahmen entsprachen der letzteren Eventualität.)
5. Raumdiagonale.

Die Aufnahme nach 1. ergab $c = 7,02 \text{ \AA}$.

Die Aufnahmen nach 2. und 3. erfolgten nach den am Kristall gut ausgebildeten Kanten, die senkrecht zur Nadelachse verlaufen und die parallel zu ihr liegenden gut ausgebildeten Ebenen abschließen. Die beiden Aufnahmen ergaben identisch¹⁾ $\tau_1 = 13,26 \text{ \AA}$.

Die Aufnahme nach 4. geschah um eine Achse, die — senkrecht zur Nadelachse — den rechten Winkel zwischen den beiden zur Zone der Nadelachse gehörenden Ebenen halbierte: $\tau_2 = 9,12 \text{ \AA}$.

Da $\frac{13,26}{\sqrt{2}} = 9,28$ ist, so folgt, daß die Basis zentriert ist, wenn man als Nebenachse die Normale zu den Prismenflächen wählt. Nimmt man dagegen die Translation $\tau_2 = 9,12$ als a -Achse, so erhält man einen Elementarkörper mit nicht-zentrierter Basis.

Für die Aufnahme nach 5. wurde die aus obigen Angaben in ihrer Neigung zur Basis berechnete Raumdiagonale ($\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{c}{a\sqrt{2}} = 0,346$, $\varepsilon = 28^\circ 40'$) zur Drehachse gemacht. Bei Fehlen der Zentrierung berechnet sich für ihre Periode $e = \sqrt{2a^2 + c^2} = 11,7$, während $14,6 \text{ \AA}$ gefunden wurde. Es liegt also keine Zentrierung vor.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß die Translationsgruppe T_1 mit den Achsen $a = 9,12 \text{ \AA}$, $c = 7,02 \text{ \AA}$ vorhanden ist.

Für die Zahl der Moleküle im Elementarkörper ergibt sich $n = 1,90 \sim 2$.

c) Bestimmung der Kristallklasse: Hierzu dienten Laue-Aufnahmen und zwar mit Durchstrahlungsrichtung parallel zur

1. c -Achse,
2. Flächendiagonale der Basis.

Bekanntlich bestimmt man die im Laue-Diagramm in Erscheinung tretende Symmetrie dadurch, daß man zu den Symmetrieelementen des Kristalls ein Inversions-Zentrum hinzufügt und nunmehr jene Symmetrieelemente des so ergänzten Symmetriergerüsts aufsucht, die mit der Durchleuchtungsrichtung zusammenfallen. Beim Vorliegen von C_4 , S_4 oder C_{4h} wäre dies für die Laue-Aufnahme nach der Hauptachse eine Spiegel-

1) Dies ist, zusammen mit der Unterschiedlichkeit gegenüber $c = 7,02$ ein neuerlicher Beweis für die tetragonale Symmetrie.

ebene; im Falle von V_d , C_{4v} , D_4 oder D_{4h} käme noch ein zweites Symmetrieelement (Spiegelebene oder zweizählige Achse) hinzu. Die Laue-Aufnahme nach der Basisdiagonale zeigt jedoch einwandfrei das Vorliegen von nur einer Spiegelebene, so daß nur die ersteren drei Klassen zur Diskussion stehen und das in der ersten Aufnahme beobachtete scheinbare Vorliegen von C_{4v} nur auf einen Pseudoeffekt zurückzuführen ist. Zwischen den so ausgesonderten Klassen ist eine weitere Entscheidung mittels Laue-Aufnahmen prinzipiell nicht mehr möglich. In allen drei Fällen erhält man beim Hinzufügen von C_i die Klasse C_{4h} .

Die optische Untersuchung ergab Fehlen jeglicher optischen Aktivität; da aber dieser negative Befund die Klasse C_4 nicht mit Sicherheit auszuschließen gestattet, soll sie in die Diskussion mit aufgenommen werden. Eine Prüfung der piezoelektrischen Erregbarkeit nach Gieße und Scheibe zwecks Nachweis polarer Achsen wurde nicht durchgeführt.

d) Raumgruppe und Mikrobaustein: Die zu einer sicheren Bestimmung erforderliche verlässliche Flächenstatistik wurde durch Schwenkaufnahmen nach der Basis und eine Aufnahme im Röntgen-Goniometer beigebracht. Erstere zeigte, daß die 2. und 4. Ordnung auftreten, die 1. und 3. aber ausgelöscht sind. Die Aufnahme der Äquatorschichtlinie mit dem Weissenbergschen Röntgengoniometer ergab, zusammen mit der Schwenkaufnahme, daß die folgenden Reflexionen sicher vorhanden sind:

(002), (004) usw.
 (110), (220) usw.
 (200), (400), (600) usw.
 (110), (210), (310) usw.
 (220), (320), (420) usw.
 (330), (430), (830)
 (440), (640)
 (550), (750).

Sicher nicht vorhanden sind die Reflexionen:

(004), (003) usw.
 (100), (300), (500) usw.

Mit der gefundenen Translationsgruppe sind folgende Raumgruppen verträglich:

S_4^1 , C_4^1 , C_4^2 , C_4^3 , C_4^4 , C_{4h}^1 , C_{4h}^2 , C_{4h}^3 , C_{4h}^4 .

Von diesen lassen sich wegen des Auftretens verbotener Reflexionen streng ausschließen:

C_4^2 , C_4^4 , C_{4h}^3 , C_{4h}^4 .

Nimmt man die Auslöschungen der ungeraden Ordnungen der Basis als raumgruppenmäßig bedingt an, so entfallen weiter:

$$S_4^1, C_4^1, C_{4h}^1.$$

Zur Diskussion stehen daher noch:

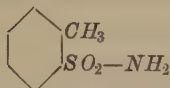
$$C_{4h}^2, C_4^3.$$

In C_{4h}^2 gibt es zweierlei zweizählige Leitpunktlagen: solche mit der Symmetrie S_4 und solche mit C_{2h} . Die Raumgruppe C_4^3 hat eine Leitpunktlage der Symmetrie C_2 .

Die durch den optischen Befund nahegelegte Ausschließung von C_4^3 wird noch durch folgende Überlegung gestützt: Macht man die plausible Annahme, daß die chemisch gleichwertigen Gruppen — $COO \cdot CH_3$ auch kristallographisch gleichwertig sind, so fordert dies die Raumgruppe C_{4h}^2 , weil in C_4^3 dem Molekül nur die Symmetrie C_2 eignet, bei welcher von den vier chemisch gleichwertigen Gruppen nur je zwei paarweise kristallographisch gleichwertig sein könnten. Dagegen genügt C_{4h}^2 der Bedingung chemischer und kristallographischer Gleichwertigkeit der vier Substituenten.

Jedenfalls steht auch diese Strukturbestimmung im Einklang mit der Leitpunktlagenregel Weissenbergs (l. c.), indem sowohl in C_4^3 als auch in C_{4h}^2 der in der Leitpunktlage zu lokalisierende Baustein mit dem Avogadro-Molekül in Dampf und Lösung identisch ist.

***o*-Toluolsulfamid.**



Die Kristalle dieser Substanz gehören nach Weibull¹⁾ der tetragonal-pyramidalen Klasse an und besitzen das Achsenverhältnis

$$a : c = 1 : 0,3444.$$

Sie waren aus wässriger Lösung der Substanz durch Eindunsten erhalten und besaßen (nach der Schwebemethode) die Dichte $d = 1,44$.

a) Translationsgruppe: Drehkristallaufnahmen nach der c -Achse und senkrecht zur wohlausgebildeten Prismenfläche ergaben

$$a = 18,8, c = 9,15 \text{ \AA},$$

entsprechend einem Achsenverhältnis

$$a : c = 1 : 0,4867,$$

während sich unter Berücksichtigung der makroskopischen Resultate

$$a : c = 1 : 0,3444. \sqrt{2} = 1 : 0,4871$$

ergibt. Wir machen daher zweckmäßig letzere Richtung zur a -Achse und haben sie mit $[100]$ zu indizieren, während ihr nach Weibull die

1) Weibull, Z. Krist. 15, 249; Groth, Chem. Krist. 4.

Indizes $[110]$ zukämen. Weitere Drehkristallaufnahmen um die Richtungen $[110]$ und $[111]$ zeigten, daß ein tetragonal-innenzentriertes Gitter vorliegt.

Die Anzahl der Moleküle im Elementarkörper beträgt $n = 16$.

b) Raumgruppe: Eine Laue-Aufnahme parallel der Hauptachse zeigt die Symmetrie C_4 ; es kommen daher nur die Kristallklassen C_4 , S_4 und C_{4h} in Betracht. Die Flächenstatistik des Drehkristalldiagramms um $[001]$ gibt folgende charakteristische Auslöschungen:

1. Die Reflexion (hkl) verschwindet in ungeraden Ordnungen, wenn $\sum h_i \equiv 1 \pmod{2}$.
2. Alle $(h k 0)$ verschwinden in ungeraden Ordnungen.

Eine Schwenkaufnahme um $[100]$ zeigt, daß die Basis erst in vierter Ordnung auftritt. Diese Auslöschungsbedingungen¹⁾ sind charakteristisch für die Raumgruppe C_{4h}^6 .

Die Zugehörigkeit zur Kristallklasse C_{4h} ergibt sich auch aus der Tatsache, daß die Substanz in Dampf und Lösung keine Polymerisation zeigt und nur in einer zentrierten Raumgruppe der Klasse C_{4h} 16 Moleküle (in allgemeiner Punktlage) unter Ausschluß von Polymerisation untergebracht werden können. Wir haben also die Substanz in die Raumgruppe C_{4h}^6 einzuordnen, wobei dem Einzelmolekül die Symmetrie C_1 zukommt.

Die Leitpunktlagen²⁾ dieser Raumgruppe sind S_4 und C_i . Die Moleküle treten daher im Kristall entweder zu bi- oder tetramolekularen Raze-maten zusammen. Da C_i für den Zusammentritt unsymmetrischer Moleküle zu einem razemischen Kristallbaustein ein bevorzugtes Bauprinzip darstellt, könnte man geneigt sein, die zweite Alternative als zutreffend anzunehmen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, allen Herren, die das Zustandekommen dieser Arbeit gefördert haben, unsern herzlichen Dank auszusprechen, so den Herren Prof. R. O. Herzog und E. Abel, in deren Instituten die Untersuchung durchgeführt wurde, sowie Herrn Dr. K. Weissenberg für seine richtunggebenden Hinweise.

Die optischen Untersuchungen wurden von Herrn Dr. Zocher durchgeführt; auch ihm sei an dieser Stelle bestens gedankt.

Berlin, Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

Wien, Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule.

Eingegangen den 10. Juni 1929.

1) R. G. Wyckoff, Z. Krist. **66**, 84 ff.

2) K. Weissenberg, l. c.

XVIII. Diffraction of X-Radiation from some Crystalline Aggregates.

By

Sterling B. Hendricks in Washington.

With 3 figures.

In a recent note to Nature¹⁾ W. Linnik published a reproduction of an X-ray photograph produced by the diffraction of a beam of copper radiation incident at the normal angle to the cleavage plane of a previously heated sheet of mica. He postulated that such a sheet consists of a large number of plates that retain their positions parallel to the original cleavage surface but that are displaced along the normal to it. The X-radiation diffracted from such a space lattice would be incoherent but an effect produced from a number of superimposed two dimensional lattices might be expected. The latter explanation was proposed by W. Linnik to account for his photographs.

A number of photographs obtained in this laboratory from natural crystals of Kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (from near Lone, Calif.)²⁾ show characteristics similar to those of the photographs made from heated sheets of mica. The characteristics of these photographs can be explained as a space lattice diffraction pattern arising from a micaceous crystalline mass in which the constituent crystals diverge by as much as five degrees from being parallel to the cleavage surface but which are not rotated about the normal to that surface.

In order to decide between the above two viewpoints a number of photographs were made from the natural and artificial products. The methods of producing these photographs, their characteristics, and the interpretation placed upon them are given below.

A) A stationary crystal was used with a partially monochromatic beam of MoK radiation normal to the cleavage surface. The photographs (Fig. 4, all photographs are made on plates perpendicular to the incident beam of X-rays) show a symmetrical pattern with apparent six-fold symmetry. W. Linnik's photographs were of this type. A number of different orders of reflection, showing intensity variations are present in

1) Nature **123**, 604. 1929. 2) Termed by Allen (Amer. Min. **12**, 78. 1927) Ionite, and subsequently (ibid. **13**, 145. 1928) Anauxite, but now regarded Kaolinite, according to a private communication from Dr. Edgar T. Wherry.

each radial trace of the reflected beams. A photograph made with general radiation from an X-ray tube with a tungsten anticathode shows radial streaks. (Figure 2). These characteristics can be fully explained on the basis of the superposition of two dimensional gratings. According to the second explanation each reflection of the monochromatic beam takes place from different small crystals that happened to be placed at the correct angle for $n\lambda = 2d \sin \theta$. There are in addition, in the case of



Figure 4. Stationary Kaolinite crystal. The X-radiation is partially monochromatic *MoK* radiation incident at the normal angle to the cleavage surface. Five cm. plate to crystal distance.

Kaolinite, many small spots near the central image, apparently arranged according to two-fold symmetry. These could not arise by diffraction of the X-ray beam from a two dimensional grating. They are easily accounted for as Laue spots arising from very small crystals. On the basis of either explanation the nature of these photographs requires the absence of rotation about the normal to the cleavage surface, other than by values of $\frac{n\pi}{3}$.

B) The crystal was placed as in (A) but was oscillated through an angle of 30° about an axis in the cleavage plane. The photographs are identical to (A), except that in the case of Kaolinite the small spots near the central image are absent. It can be shown that the formula for a transmission grating rotating about an axis in the plane of the grating and parallel to the lines of it is:

$$\frac{\lambda}{d} = \cos \psi - \cos (\theta + \psi)$$



Figure 2. Similar to Fig. 4, except that general radiation from a tube with a tungsten anticathode was used.

where ψ is the angle between the grating and the incident light beam. It follows that rotation of such a grating should lead to appreciable distortion in the diffracted image, although this effect could have easily been noted it was observed to be absent on all the photographs obtained. According to the second explanation the effect of the rotation is present in the stationary crystals; the only change produced by the oscillation would be the removal of the small Laue spots due to randomly oriented crystals.

In the case of heated mica a photograph made from a crystal with the X-ray beam incident at an angle of 60° to the cleavage surface shows only a few lines arranged in no symmetrical manner and having no relationship to those obtained by method (A). The pattern due to a two dimensional grating would be distorted but slightly under such conditions while that due to a space lattice from a micaceous crystalline aggregate would, except for a few chance reflections, be destroyed.



Figure 3. Reflection photograph, *MoK* radiation, from an oscillating crystal. The crystal to plate distance is 40 cm.

C) A photograph made in a manner similar to (B) but from an unheated sheet of mica shows a pattern in which many of the reflections are from elements of the same spacing as those obtained for heated mica by method (A). Since such a method only gives an element of rotation about one axis it is only a partial imitation of the second type of crystalline aggregate postulated above. A sheet of mica heated, powdered and pressed into a flat sample gave a quasi-powder photograph

showing reflections from elements having the same spacings as for heated mica sheets. It thus seems that all the spacings of the diffracted lines are possible spacings for reflections from a mica-space lattice.

A microscopic examination of a heated mica sheet showed that the surface was quite distorted. Single fragments were noted that were oriented at an angle of at least ten degrees with respect to the cleavage surface.

In order to ascertain the magnitude of the angular deviation of the individual crystalline sheets from the cleavage plane of the aggregate a photograph was made from a Kaolinite crystal in which the cleavage surface was initially parallel to a non-divergent X-ray beam and was oscillated through an angle of 30° about an axis in the surface. A number of orders of reflection were obtained in the equatorial zone from a plane having a spacing of ca. $7,40 \text{ \AA}$ in the first order present. The individual line, in the fourth order (Figure 3) is about twenty times as long as the small crystal and the geometrical properties of the beam would permit if the reflection was from a simple face. All the lines are portions of circles. From this photograph it was calculated that the angle of deviation of individual fragments from the cleavage plane is approximately 12° — 15° . A rotating two dimensional reflection grating would not give a pattern under these conditions.

There are thus a number of reasons why the data cannot be accounted for on the basis of a system of superimposed two dimensional gratings. The second type of crystalline aggregate under discussion gives a complete explanation for the photographs obtained. It is interesting that the displacement of the individual fragments was unaccompanied by rotation about the normal to the cleavage surface.

The Kaolinite crystals were kindly supplied by Dr. C. S. Ross, through Dr. Wherry. Mr. Jefferson assisted in the photographic work.

Summary.

It is shown that X-ray photographs obtained from heated mica sheets and natural Kaolinite crystals can be explained on the basis of a space lattice diffraction from a particular type of crystal aggregation rather than by means of a postulated two dimensional lattice.

Fertilizer and Fixed Nitrogen Investigations Unit,
Bureau of Chemistry and Soils,
Department of Agriculture,
Washington, D. C.

Received June 9th, 1929.

XIX. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Zur Systematik der Elastizitätskonstanten anisotroper Stoffe.

Von P. Bechterew in Leningrad.

Indem wir die Formel des verallgemeinerten Hookeschen Elastizitätsgesetzes in einer Form von sechs linearen Gleichungen, welche den Zusammenhang zwischen den sechs Spannungskomponenten eines elementaren Parallelepipeden und den sechs Komponenten der relativen Deformationen mit Hilfe eines Systems von Konstanten:

$$\begin{pmatrix} A_{11} & \dots & A_{16} \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \dots & \cdot \\ A_{61} & \dots & A_{66} \end{pmatrix} \text{ oder des Systems } \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{16} \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \dots & \cdot \\ a_{61} & \dots & a_{66} \end{pmatrix}$$

der ihr reziproken darstellen,

sind wir in unseren Untersuchungen¹⁾ zu der folgenden, für beide Gesamtheiten der Konstanten gleichen Klassifikation gekommen:

Gruppen	Untergruppen	Benennungen	Konstante		
I.		Gerade normale Konstanten	A_{11}	A_{22}	A_{33}
II.		Quere normale Konstanten	A_{23}	A_{13}	A_{12}
III.		Gerade tangentielle Konstanten	A_{44}	A_{55}	A_{66}
IV.		Quere tangentielle Konstanten	A_{56}	A_{46}	A_{45}
V.		Gerade asymmetrische Konstanten	A_{14}	A_{25}	A_{36}
VI.	1	Quere asymmetrische Konstanten	A_{24}	A_{35}	A_{16}
	2	Quere asymmetrische Konstanten	A_{34}	A_{15}	A_{26}

Die Lage der Konstanten A_{35} und A_{15} in den Untergruppen der Konstantenklassifikation wurde endgültig erst in unserer letzten Arbeit, welche in dem oben zitierten Bande der Verhandlungen der Russ. Physikalisch-Chemischen Ges. (1926) veröffentlicht ist, festgestellt.

Unsere Klassifikation unterscheidet sich erheblich sowohl von den ältesten, welche von Rankine²⁾ aufgestellt wurde, als auch von denen der späteren Autoren. Für die Beweisführung der Gruppierungen der Konstanten benutzten wir in unseren früheren Untersuchungen die Formeln der Elastizitätskonstanten bei den Transformationen der rechtwinkligen Koordinaten; diese Transformation bezeichneten wir als »orthogonale«, indem wir darunter ein System der möglichen Transformationen der rechtwinkligen Koordinaten in ebenfalls rechtwinklige unter Erhaltung des »räumlichen Kreuzes« der Koordinatenlinien verstanden haben.

¹⁾ P. Bechterew, Z. Krist. **62**, 223. 1925. П. Бехтерев, Аналитическое исследование обобщенного закона Гука. Журн. Русск. Физ. Хим. Общ. ч. Физ. LVIII, вып. 8, 415. 1926 и то-же, издание автора, часть II (1925).

²⁾ Rankine, Phil. Trans. **1**, 264. 1856.

Im vorliegenden Artikel geben wir eine vereinfachte und präzierte Beweisführung derselben Konstantengruppierungen, indem wir einige bestimmte Spezialfälle der genannten orthogonalen Transformation benutzen.

Wir basieren unsere Ableitung auf eine allgemein bekannte zyklische Vertauschung der Koordinaten, welche in der folgenden Tabelle der \cos der Winkel zwischen den Koordinaten gegeben ist:

	OX	OY	OZ
OX'	0	0	1
OY'	1	0	0
OZ'	0	1	0

Die Formeln (7), welche in unserer obengenannten Arbeit (Verh. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1926) angeführt sind, erlauben uns zu behaupten, daß:

$A'_{11} = A_{33}$	$A'_{22} = A_{11}$	$A'_{33} = A_{22}$	I. Gruppe
$A'_{23} = A_{12}$	$A'_{13} = A_{23}$	$A'_{12} = A_{13}$	II. „
$A'_{44} = A_{66}$	$A'_{55} = A_{44}$	$A'_{66} = A_{55}$	III. „
$A'_{56} = A_{45}$	$A'_{46} = A_{56}$	$A'_{45} = A_{46}$	IV. „
$A'_{14} = A_{36}$	$A'_{25} = A_{14}$	$A'_{36} = A_{25}$	V. „
$A'_{24} = A_{16}$	$A'_{35} = A_{24}$	$A'_{16} = A_{35}$	VI. „ 1. Untergruppe
$A'_{34} = A_{26}$	$A'_{15} = A_{34}$	$A'_{26} = A_{15}$	VI. „ 2. Untergruppe.

Wir sehen, daß die betrachtete Transformation auf eine einfache zyklische Permutation der Koordinaten innerhalb ihrer Gruppen und Untergruppen zurückzuführen ist, wobei nie eine Konstante einer gegebenen Gruppe durch eine zu der anderen Gruppe oder Untergruppe gehörende Konstante ersetzt wird.

Dasselbe bleibt auch für die weitere zyklische Transformation der Koordinaten gültig. Diese Eigenschaft der Gruppen und Untergruppen wählen wir zur Basis unserer Klassifikation.

Des Weitern kann man behaupten, daß die genannte Klassifikation noch mehr in ihrer Anschaulichkeit gewinnen kann, wenn wir die geometrische Symmetrie der Koordinatenachsen bei einer zyklischen Permutation auch auf die elastischen Eigenschaften des Stoffes selbst ausdehnen, d. h. wenn wir eine Symmetrieachse L_3 dritter Ordnung in unsere Betrachtung einführen, welche symmetrisch zu den Koordinatenachsen liegt, wobei

$$\cos(L_3, OX) = \cos(L_3, OY) = \cos(L_3, OZ) = \frac{1}{3}\sqrt{3}.$$

Als dann werden die obengenannten Konstanten, welche bei der zyklischen Permutation sich gegenseitig ersetzen, einander gleich und die Tabelle der Konstanten des Hookeschen Gesetzes nimmt die folgende charakteristische Form an, bei welcher die Konstanten der einzelnen Gruppen und Untergruppen einander gleich sind.

11	12	12	14	15	16
	11	12	16	14	15
		11	15	16	14
			44	45	45
				44	45
					44

Im einzelnen sehen wir, daß die von uns im Jahre 1926 in die Klassifikation der Konstanten eingeführte Berichtigung, welche die Lage der Konstanten A_{35} und A_{15} betrifft, völlig durch die oben angeführte Beweisführung bestätigt wird. Es unterliegt auch keinem Zweifel, daß die Gruppierung der Konstanten zu je dreien in jeder Gruppe der Dimensionszahl 3 des Raumes und der Benutzung der drei Koordinatenachsen entspricht. Diese Gruppierung stimmt auch in formaler Hinsicht mit dem Begriffe der Achse dritter Ordnung, den wir in unsere Betrachtungen eingeführt haben.

Leningrad, den 21. Mai 1928.

Eingegangen den 25. Mai 1929.

XX. Über den Feinbau des Gipses.

Von

Ettore Onorato in Rom, z. Z. Leipzig.

(Mitteilung aus dem Mineralogischen Institut der Universität Leipzig. Nr. 254.)

(Mit 23 Textfiguren und XXIV Tabellen.)

I. Bestimmung der Raumgruppe.

Die physiko-chemischen Eigenschaften des Gipses sind genügend bekannt, aber bisher noch nicht durch Strukturuntersuchungen vervollständigt worden; in der Tat wurde an diesem Material bisher röntgenographisch lediglich die Röntgenperiode senkrecht (010) von Hjalmar (1) festgestellt. Es wurde daher versucht, mit Hilfe von Lauediagrammen und Drehkristallaufnahmen die Raumgruppe und Struktur zu bestimmen.

1. Lauediagramme.

Als Material für die Herstellung der Lauediagramme dienten Kristallplättchen nach (010), (1 $\bar{1}$ 0), (111) geschliffen. Diese Diagramme wurden mittels einer Lilienfeldröhre mit Wo-Antikathode (70 KV) erzeugt, bei einem Abstand von 4 cm zwischen Kristall und photographischer Platte.

Die Lauediagramme stimmen, wie wegen der Zentrosymmetrie des Röntgeneffekts von vornherein zu erwarten war, mit der monoklinprismatischen Symmetrie überein. Das Diagramm nach (010) offenbart einen Einklang zwischen feinbaulichen und dem folgenden kristallographischen Achsenverhältnis [nach Beckenkamp (2)]:

$$a:b:c = 0,6940:1:0,4445; \angle \beta = 98^{\circ}58'.$$

Die Lauediagramme nach (111) und (1 $\bar{1}$ 0) geben eine weitere Bestätigung dafür. Die durch ein Netz zum direkten Ablesen des Glanzwinkels α und des Azimuts φ vermessenen Interferenzpunkte (3) wurden in gnomonischer Projektion aufgetragen und ausgewertet. In Tabelle XI, XII, XIII (am Schluß) finden sich die Indizes und die beobachteten (geschätzten) Intensitäten verzeichnet. Die Intensitäten selbst sind mit empirischen Zahlen 4—5 bezeichnet, wobei 4 gleich »s.s.« und 5 gleich »st.st.« ist (s. = schwach, s.s. = sehr schwach, st. = stark, st.st. = sehr stark).



Fig. 4. Lauediagramm von Gips nach (010). ($R = 4$ cm, *Wo*-Antikathode.)

2. Die Drehkristallphotogramme.

Für die weiteren Untersuchungen wurden Drehkristallaufnahmen (nach der Schieboldschen Schwenkmethode) um die Zonenachsen $\parallel [010]$, $[100]$, $[001]$, $[\bar{1}01]$, $[110]$, $[011]$ und $[1\bar{1}\bar{1}]$ ausgeführt; sie sind in den Tabellen XIV bis XXIV (am Schluß) zusammengestellt.

Es wurde die K_{α} - und K_{β} -Strahlung der *Mo*-Antikathode benutzt, die Drehung betrug etwa 30° . Die Bestimmung der Indizes erfolgte auf rechnerischem und graphischem Wege (4).

Mit Hilfe der Projektion der Interferenzpunkte in das Indizesfeld (Zusammenklappung des reziproken Gitters) ist der kürzeste Abstand



Fig. 2. Lauediagramm von Gips (111). ($R = 4$ cm, Wo -Antikathode).

$\left(z'' = R_0 \cdot \sin \alpha = \frac{R_0 \cdot \lambda}{2 T_{uvw}} = \text{Konst.} \right)$ zwischen Schichtlinien senkrecht zur Drehachse $\parallel [uvw]$ (Schichtlinien 1. Art) gemessen worden (4). Die verschiedenen Werte für die zugehörigen Identitätsperioden parallel zur Drehachse T_{uvw} , aus den gemessenen z'' ermittelt, sind mit T_{uvw} (aus den Fundamentalperioden berechnet) verglichen worden. Für die Berechnung von T_{uvw} gilt die Formel: $T_{uvw} = b_0 \cdot Q_{uvw}$, wobei $b_0 = 15,15 \text{ \AA}$ und, im monoklinen System, $Q_{uvw}^2 = \frac{a^2}{b^2} u^2 + v^2 + \frac{c^2}{b^2} w^2 + \frac{2ac}{b^2} uw \cos \beta$ ist:

uvw	[100]	[010]	[001]	[110]	[101]	[011]	[111]
z'' in m/m	17,0	11,6	28,7	19,6	27,2	21,8	9,0
T_{uvw} in \AA gemessen	10,37	15,25	6,16	9,02	6,51	8,11	19,6
T_{uvw} in \AA berechnet	10,45	15,151	6,26	18,41	13,0	16,4	19,96

4) Ausgangswert für die Berechnung.

Der Vergleich der oben eingetragenen gemessenen und berechneten Werte der primitiven Translationen nach $[110]$, $[011]$, $[101]$ und $[11\bar{1}]$ zeigt, daß das Elementarparallelepiped mit den Kanten parallel zu den kristallographischen Achsen a , b , c allseitig flächenzentriert ist. Dieses Resultat wird dadurch bestätigt, daß gemischte Interferenzindizes in den Drehkristallaufnahmen nicht auftreten.

Um die Dimensionen des Elementarkörpers möglichst genau zu bestimmen, wurden gleichzeitig Gips-Kalkspataufnahmen hergestellt. Es ergaben sich die primitiven Netzebenenabstände für (100) , (010) , (101) zu $d_{(100)} = 10,34 \text{ \AA}$, $d_{(010)} = 15,15 \text{ \AA}$, $d_{(101)} = 4,97 \text{ \AA}$, mit einem mittleren Fehler von etwa 1% . Diese Werte und der kristallographische Winkel $\beta = 98^\circ 58'$ lieferten folgende Gitterkonstanten:

$$a_0 = 10,47 \text{ \AA}, b_0 = 15,15 \text{ \AA}, c_0 = 6,28 \text{ \AA}^1), \text{ also:}$$

$$\text{A.V.-feinbaulich: } a_0 : b_0 : c_0 = 0,6895 : 1 : 0,4132$$

$$\text{A.V.-kristallographisch: } a : b : c = 0,6940 : 1 : 0,4145.$$

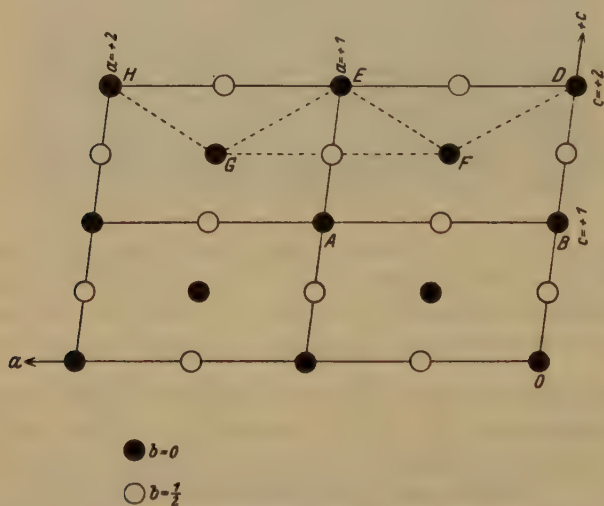


Fig. 3. Projektion des Bravais-Gitters von Gips auf die (010) -Ebene.
 $ABDE$ Elementarparallelepiped (vierfach primitiv) (Γ''') mit Kanten parallel zu den kristallographischen Achsen.
 $DEGF$ Elementarparallelepiped (zweifach primitiv) (Γ'_m).
 $EF GH$ Haüy'sche Primitivform.

¹⁾ Der letztere Wert wurde durch ein Schichtliniendiagramm nach Polanyi kontrolliert.

Aus diesen Gitterkonstanten berechnet sich bei Annahme eines spezifischen Gewichtes: $s = 2,32$ und des Molekulargewichtes: $M = 172,14$ die Molekülzahl (n) im Elementarkörper zu:

$$n = \frac{V_0 \cdot s \cdot N}{M} = \frac{a_0 \cdot b_0 \cdot c_0 \cdot \sin \beta \cdot 2,32 \cdot 6,06 \cdot 10^{23}}{172,14} = 8,04 \text{ d. h. } n = 8.$$

($V_0 = a_0 b_0 c_0 \sin \beta$ ist das Volumen des Elementarkörpers, und N die Loschmidtsche Zahl.)

3. Bravaisgruppe.

Im monoklinen System sind nur zwei verschiedene Bravaisgruppen (Tripel primitiver Translationen) vorhanden: Γ_m und I'_m . Nach dem Vorhergehenden entspricht das Elementarparallelepiped des Gipses parallel zu den kristallographischen Achsen (Proj. $ABDE$ der Fig. 3) einem vierfach primitiven, allseitig flächenzentrierten Gitter (Γ'''_m), läßt sich aber auf die Translationsgruppe Γ'_m (zweifach primitiv) transformieren, wenn wir neue Vektoren einführen, z. B.

$$a'_0 = a_0 = [100] \quad b'_0 = b_0 = [010] \quad c'_0 = -\frac{1}{2} a_0 + \frac{1}{2} c_0 = [\bar{1}01].$$

Bezogen auf dieses Achsenkreuz werden aus den Indizes (hkl) (Indizes krist. in Tabelle I) die Indizes $h'k'l'$ (neue Indizes in Tabelle I) nach der Transformationsformel: $h' = h$, $k' = k$, $l' = \frac{1}{2}(l-h)$. Das neu gewählte Elementarparallelepiped Γ'_m (Proj. $DEGF$ der Fig. 3) soll nur zur kürzesten Beschreibung der Basisgruppe dienen. Den strukturellen Verhältnissen besser angepaßt wäre ein zweifach-primitives Elementarparallelepiped (Proj. $EFGH$ der Fig. 3) mit den Kanten $[100]$, $[010]$, $[101]$, $\angle c'_0 a'_0 = 146^\circ 3'$ und den Dimensionen: $10,47 \text{ \AA}$, $15,15 \text{ \AA}$ und $5,67 \text{ \AA}$. Dieses Elementarparallelepiped entspricht der primitiven Form, die Haüy (5) dem Gips gegeben hat. In der Tat war nach seiner Strukturtheorie die Form des sogenannten »Integrierenden Moleküls« durch die Kombination der Ebenen $\{010\}$ (vollkommenster Spaltbarkeit) mit $\{\bar{1}01\}$ (Faserbruch) und $\{100\}$ (muscheliger Bruch) gegeben. — Wir haben also die folgenden Gitterkonstanten: $a'_0 = 10,47 \text{ \AA}$, $b'_0 = 15,15 \text{ \AA}$, $c'_0 = 6,51 \text{ \AA}$, $\beta_1 = \angle c'_0 a'_0 = 151^\circ 33'$.

4. Raumgruppe.

Unter der Voraussetzung, daß der Gips der monoklin-prismatischen Klasse angehört, und daß die Translationsgruppe Γ'_m ist, sind die Schoenflieschen Raumgruppen \mathbb{C}_{2h}^3 und \mathbb{C}_{2h}^6 möglich. Der Unterschied zwischen beiden Raumgruppen (bei Zentrierung der 001-Ebene des Elementarkörpers) besteht darin, daß in der Zone $[h0l]$ nur solche Ebenen reflektieren, für welche die Indizesbedingungen bestehen:

Tabelle I.

Zusammenstellung der in den Drehkristallaufnahmen gefundenen Interferenzen.

<i>H</i>	<i>hkl</i> Indizes (krist.)	<i>h'k'l'</i> Indizes (neu)	<i>H</i>	<i>hkl</i> Indizes (krist.)	<i>h'k'l'</i> Indizes (neu)	<i>H</i>	<i>hkl</i> Indizes (krist.)	<i>h'k'l'</i> Indizes (neu)
	<i>h00</i>	<i>h'0l'</i>		<i>h0l</i>	<i>h'0l'</i>		<i>hkl</i>	<i>h'k'l'</i>
4	4 0 0	4 0 2	3	2 0 2	2 0 0	4	2 2 1	2 2 4
2	6 0 0	6 0 3	4	2 0 4	2 0 4	2	4 2 2	4 2 7
5	8 0 0	8 0 4	4	2 0 6	2 0 2	5	4 2 4	4 2 0
2	10.0.0	10.0.3	3	4 0 4	4 0 0	2	4 2 4	4 2 4
	<i>0k0</i>	<i>0k'0</i>	4	4 0 6	4 0 5	4	6 2 2	6 2 2
			3	6 0 2	6 0 2	3	6 2 2	6 2 4
2	0 2 0	0 2 0	4	6 0 2	6 0 4	4	6 2 4	6 2 7
2	0 4 0	0 4 0	4	6 0 4	6 0 7	2	6 2 4	6 2 5
2	0 6 0	0 6 0	2	8 0 2	8 0 3	2	8 2 2	8 2 5
2	0 8 0	0 8 0	4	8 0 2	8 0 5	4	8 2 4	8 2 2
2	0.10.0	0.10.0	4	8 0 4	8 0 2	2	8 2 4	8 2 6
2	0.12.0	0.12.0	4	10.0.2	10.0.4	3	10.2.2	10.2.6
2	0.14.0	0.14.0	4	10.0.2	10.0.6	4	10.2.4	10.2.3
	<i>00l</i>	<i>00l'</i>		<i>0kl</i>	<i>0k'l'</i>		10.2.4	10.2.7
4	0 0 4	0 0 2	2	0 2 2	0 2 4	4	4 3 3	4 3 4
4	0 0 6	0 0 3	4	0 4 2	0 4 4	4	4 3 5	4 3 2
	<i>hko</i>	<i>h'k'l'</i>	2	0 6 4	0 6 2	2	3 3 4	3 3 7
4	2 2 0	2 2 7	2	0 8 4	0 8 2	4	3 3 4	3 3 2
5	4 2 0	4 2 2	2	0.10.2	0.10.4	3	3 3 3	3 3 0
4	6 2 0	6 2 3	4	0.10.4	0.10.2	2	3 3 3	3 3 3
2	8 2 0	8 2 4	4	0.12.2	0.12.4	4	3 3 5	3 3 4
4	10.2.0	10.2.3	3	0.12.4	0.12.2	4	3 3 4	3 3 3
3	2 4 0	2 4 7	4	0.14.2	0.14.4	2	5 3 3	5 3 4
3	4 4 0	4 4 2		<i>hkl</i>	<i>h'k'l'</i>	4	7 3 3	7 3 2
5	6 4 0	6 4 3	3	4 4 4	4 4 0	2	2 4 2	2 4 0
2	8 4 0	8 4 4	3	4 4 3	4 4 4	2	2 4 4	2 4 4
4	10.4.0	10.4.3	2	7 4 3	7 4 2	3	2 4 4	2 4 3
3	4 6 0	4 6 2	4	4 4 5	4 4 2	4	4 4 2	4 4 3
5	6 6 0	6 6 3	4	8 4 4	8 4 7	4	4 4 4	4 4 0
5	8 6 0	8 6 7	2	3 4 3	3 4 0	4	4 4 4	4 4 4
2	2 8 0	2 8 7	3	5 4 4	5 4 2	4	4 4 6	4 4 5
2	4 8 0	4 8 2	4	5 4 4	5 4 3	2	6 4 2	6 4 2
4	6 8 0	6 8 3	2	5 4 3	5 4 7	4	6 4 4	6 4 7
4	8 8 0	8 8 4	2	7 4 4	7 4 3	2	6 4 4	6 4 5
2	2.10.0	2.10.7	4	7 4 4	7 4 4	3	8 4 2	8 4 3
3	6.10.0	6.10.3	4	7 4 3	7 4 2	3	8 4 2	8 4 5
2	2.12.0	2.12.7	4	2 2 2	2 2 0	4	8 4 4	8 4 5
2	4.12.0	4.12.2	4	2 2 2	2 2 2	3	10.4.2	10.4.6
4	6.12.0	6.12.3	3	2 2 4	2 2 4	4	10.4.4	10.4.7
						4	3 5 4	3 5 2

Tabelle I (Fortsetzung).

H	hkl Indizes (krist.)	$h'k'l'$ Indizes (neu)	H	hkl Indizes (krist.)	$h'k'l'$ Indizes (neu)	H	hkl Indizes (krist.)	$h'k'l'$ Indizes (neu)
	hkl	$h'k'l'$		hkl	$h'k'l'$		hkl	$h'k'l'$
4	3 5 3	3 5 0	4	7 7 4	7 7 4	4	8 9 3	8 9 0
4	5 5 4	5 5 3	2	4 7 3	4 7 4	4	9 9 3	9 9 3
4	7 5 4	7 5 3	4	5 7 4	5 7 2	4	2.10.2	2.10.2
4	7 5 3	7 5 5	4	5 7 4	5 7 2	4	2.10.4	2.10.4
4	9 5 4	9 5 5	4	5 7 3	5 7 4	4	2.10.4	2.10.3
4	9 5 3	9 5 6	4	7 7 3	7 7 5	4	8.10.2	8.10.3
4	2 6 2	2 6 0	4	9 7 3	9 7 6	3	4.11.4	4.11.0
4	2 6 2	2 6 2	4	2 8 2	2 8 0	4	7.11.1	7.11.1
2	2 6 4	2 6 4	4	2 8 2	2 8 2	4	3.11.1	3.11.2
4	2 6 4	2 6 3	3	2 8 4	2 8 4	4	2.12.2	2.12.0
2	4 6 4	4 6 0	2	2 8 4	2 8 3	4	2.12.2	2.12.2
2	4 6 4	4 6 4	4	2 8 6	2 8 2	4	2.12.4	2.12.4
3	6 6 2	6 6 2	4	6 8 2	6 8 2	4	2.12.4	2.12.3
4	6 6 2	6 6 4	4	8 8 2	8 8 5	4	6.12.2	6.12.4
3	8 6 2	8 6 3	2	4 9 4	4 9 0	4	7.13.3	7.13.2
4	8 6 2	8 6 5	2	7 9 4	7 9 4	4	2.14.2	2.14.0
2	8 6 4	8 6 2	4	4 9 3	4 9 4	4	2.14.2	2.14.2
4	10.6.2	10.6.4	4	7 9 3	7 9 2	4	2.14.4	2.14.3
2	4 7 4	4 7 0	4	5 9 4	5 9 2	4	7.14.2	7.14.3

(H = Zahl der beobachteten Fälle des Auftretens.)

Indizes	\mathbb{C}_{2h}^3	\mathbb{C}_{2h}^6
($h0l$)	h = gerade	h und l = gerade
($00l$)	l = beliebig	l = gerade.

Wie aus Tabelle I hervorgeht, ist die Raumgruppe \mathbb{C}_{2h}^3 , weil (003), (204), ($\overline{4}05$), ($60\overline{7}$), ($80\overline{3}$) und ($\overline{8}.0.5$) in \mathbb{C}_{2h}^6 nicht vorkommen dürfen.

5. Beschreibung der Raumgruppe \mathbb{C}_{2h}^3

(hinsichtlich ihrer Symmetrie, Punktlagen und Zähligkeiten).

Die Raumgruppe \mathbb{C}_{2h}^3 , (sd)' nach der Schieboldschen Nomenklatur (6), ist durch die folgenden Symmetrieelemente charakterisiert (6, 7):

|| [040]: 1. Digyren durch: 000 , $\frac{1}{2}00$; $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$.

2. Helicodigyren durch: $\frac{1}{4}00$, $\frac{3}{4}00$; $\frac{1}{4}0\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}0\frac{1}{2}$.

|| (040): 1. Spiegelebenen durch: 000 , $0\frac{1}{2}0$.

2. Gleitspiegelebenen (mit Gleitkomponente $a/2$) durch:

$0\frac{1}{4}0$, $0\frac{3}{4}0$.

Symmetriezentren in: 000 , $\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}0$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$; $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}0$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}0$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}0$; $00\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$, $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{2}$.

Der Nullpunkt liegt in einem Symmetriezentrum, das Schnittpunkt von einer Digyre mit einer Spiegelebene ist.

Alle möglichen Anordnungen von Punkten innerhalb der Symmetrie der Raumgruppe werden durch die Koordinaten der folgenden konstituierenden Punktlagen bestimmt:

Tabelle II.

Lage	Zähligkeit	Eigensymmetrie	Koordinaten xyz bzgl. a'_0, b'_0, c'_0	Freiheitsgrad
a	2	C_{2h}	$0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$	0
b	2	C_{2h}	$0\ \frac{1}{2}\ 0, \frac{1}{2}\ 0\ 0$	0
c	2	C_{2h}	$0\ 0\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	0
d	2	C_{2h}	$\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	0
e	4	C_i	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0, \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ 0, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ 0, \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ 0$	0
f	4	C_i	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}$	0
g	4	C_2	$0\ u\ 0, 0\ \bar{u}\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} + u\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} - u\ 0$	1
h	4	C_2	$0\ u\ \frac{1}{2}, 0\ \bar{u}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} + u\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2} - u\ \frac{1}{2}$	1
i	4	C_s	$v\ 0\ w, \bar{v}\ 0\ \bar{w}, \frac{1}{2} + v\ \frac{1}{2}\ w, \frac{1}{2} - v\ \frac{1}{2}\ \bar{w}$	2
j	8	C_1	$xy\ z, \bar{x}\bar{y}\bar{z}, \frac{1}{2} + x\ \frac{1}{2} + y\ z, \frac{1}{2} - x\ \frac{1}{2} + y\ \bar{z}$ $\bar{x}\bar{y}\bar{z}, x\ y\ z, \frac{1}{2} - x\ \frac{1}{2} - y\ z, \frac{1}{2} + x\ \frac{1}{2} - y\ \bar{z}$	3

II. Diskussion der Struktur.

1. Die Intensität der Interferenzen.

a) Berechnung der Intensität: Die Strukturbestimmung gründet sich auf Vergleichung der relativen Intensitäten der Interferenzflecke, hier experimentell bestimmt durch die Schwärzung, mit den berechneten Intensitäten für die verschiedenen möglichen Atomanordnungen. Die Intensität eines Interferenzstrahles hängt von einer Reihe mehr oder weniger genau bestimmter Faktoren ab, insbesondere vom Strukturfaktor: $|\Sigma|$. Es hängt von der Art des Kristalles und seiner Güte ab, ob die Intensität als Funktion von $|\Sigma|$ oder Σ^2 erscheint. Bragg (8) hat beim Aragonit, Hentschel und Rinne (9) beim Kobalti-Hexaminiodid, Wasastjerna (10) beim Anhydrit usw. gezeigt, daß $I \sim |\Sigma|$ ist, wofür Ewald (11) in seiner Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen eine theoretische Erklärung für die Salze mit leichten Atomen gegeben hat.

Besonders wegen des Vorhandenseins der gleichen Atome in der chemischen Zusammensetzung des Anhydrits, bzw. des Gipses könnten wir versucht sein: $I \sim |\Sigma|$ an Stelle von $I \sim |\Sigma|^2$ zu setzen, aber trotzdem haben wir, da der Gips nicht als Idealkristall angesehen werden kann, in welchem Falle sicherlich das Kriterium von Ewald angewendet

werden könnte, die zweite Gleichung vorgezogen. — In der Tat, wenn I = Intensität, Σ = Strukturfaktor, N = Beugungsvermögen des Elektrons, μ = Absorptionskoeffizient, ε = Extinktion und k = eine Winkel-funktion ist, dann besteht die empirische Gleichung:

$$I = \frac{kN|\Sigma|^2}{\mu + \varepsilon|\Sigma|} \quad (12).$$

Nun hat man in einem Idealkristall μ = normal, ε = groß (kleiner als 1); also ist $I = kN|\Sigma|$, d. h. $I \sim |\Sigma|$. Bei einem nicht idealen Kristall dagegen bleibt μ groß im Verhältnis zu ε ; also ist

$$I = \frac{kN|\Sigma|^2}{\mu},$$

d. h. $I \sim |\Sigma|^2$.

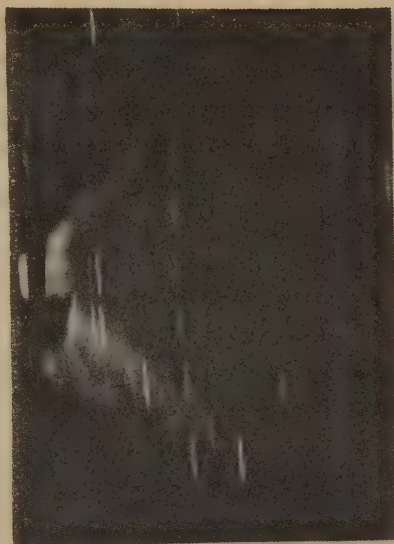


Fig. 4 a. Drehkristallaufnahme von Gips (010) gedreht um [100]. Mo-K-Strahlung.

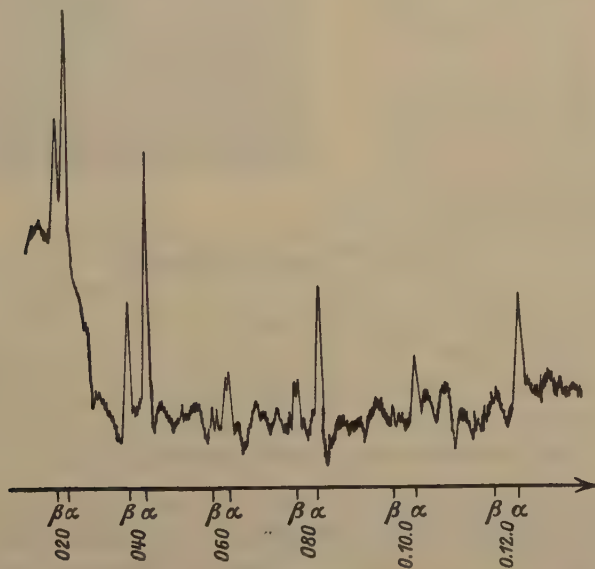


Fig. 4 b. Intensitätsverlauf des Hauptspektrums an (010).

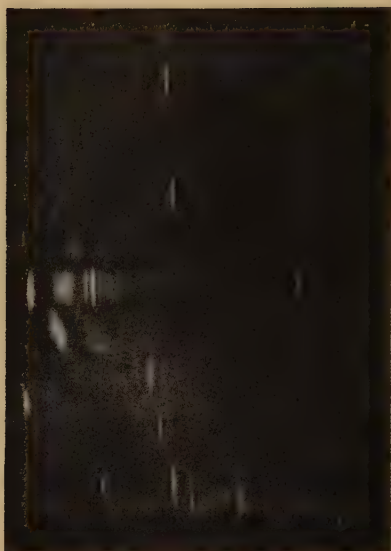


Fig. 5a. Drehkristallaufnahme von Gips (440) gedreht um [040]. Mo-K-Strahlung.

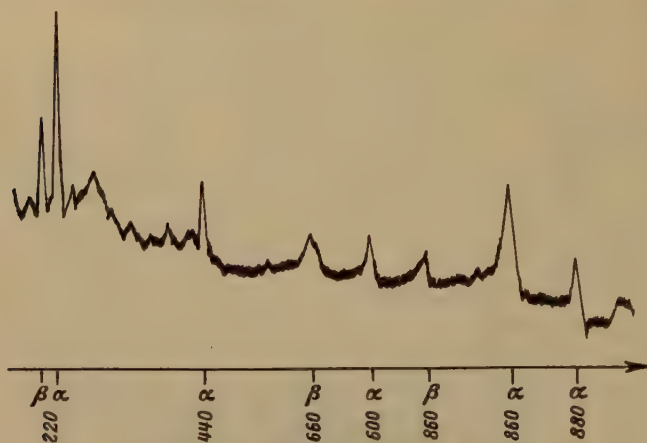


Fig. 5b. Intensitätsverlauf des Hauptspektrums an (440).

Wir haben also die Intensität nach der Formel $I \sim P |\Sigma|^2$ berechnet, in der $|\Sigma| = \Sigma N_s \cdot \cos 2\pi n (hx_s + ky_s + lz_s)$, da die Sinusglieder wegen der Zentrosymmetrie verschwinden, (s = Nummer des Atoms mit dem atomaren Beugungsvermögen N_s) und P der sogenannte Polarisationsfaktor ist. P ist also im Falle der Drehkristallmethode gleich $\frac{1 + \cos^2 2\alpha}{\sin^2 \alpha \cdot \cos \alpha}$ (43); im Falle der Laue-Methode ist P gleich $\left(\frac{1 + \cos^2 2\alpha}{2}\right) \cdot \frac{4}{\sin^2 \alpha}$, wo $\frac{4}{\sin^2 \alpha}$ dem Lorentzfaktor entspricht (44).

Für N_s wählt man gewöhnlich die Gesamtzahl von Elektronen, die im Atom oder im Ion vorhanden sind. In Wirk-

lichkeit jedoch ist das Beugungsvermögen eines Atoms, bzw. eines Ions kein konstanter Wert, sondern, wie insbesondere von Darwin (15), Compton (16) und Debye-Scherrer (17) theoretisch festgestellt wurde, eine Funktion des Reflexionswinkels α (18). Die ersten in dieser Hinsicht von

Bragg, James und Bosanquet (19) durchgeführten Versuche ergaben experimentelle Werte dieser Atomfaktoren und weitere Strukturuntersuchungen von W. L. Bragg und seinen Schülern haben die große Bedeutung in den nicht einfachen Strukturfällen nachgewiesen. — Im Verlaufe der von uns zur Feststellung der Gipsstruktur angestellten Berechnungen haben wir der Abschwächung des Beugungsvermögens der Atome, die durch die Gleichung $F_N = f \left(\frac{\sin \alpha}{\lambda} \right)$ gegeben ist, Rechnung tragen müssen. —

Für F_{Ca} und F_O haben wir uns der von Bragg und West in einer zusammenfassenden Untersuchung (12) experimentell festgelegten Kurven bedient, während wir für F_S die von Hartree (20) errechnete Kurve verwendet haben, die bereits von Taylor und Boyer (21)



Fig. 6a. Drehkristallaufnahme von Gips (104) um $[11\bar{1}]$. Mo-K-Strahlung.

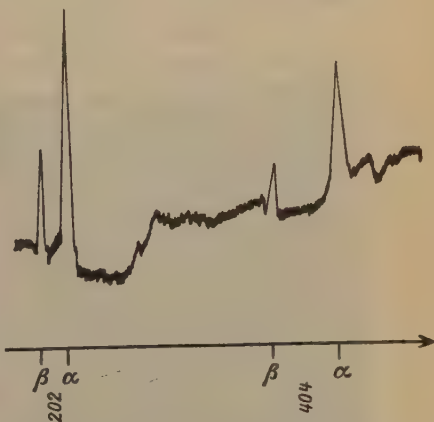


Fig. 6b. Intensitätsverlauf des Hauptspektrums an (040).

bei der Untersuchung des Caesium- und Ammoniumsulfats experimentell nachgewiesen ist.

b) Messung der Intensität: Für die Erzeugung der Drehkristallaufnahmen sind orientierte Kristallplättchen benutzt worden, aber dennoch bleibt immer für die Intensität des Nebenspektrums der Einfluß ihres Winkels mit dem Hauptspektrum bemerkbar (4). Um diese Unsicherheit zu umgehen, habe ich meine weitere Strukturdiskussion nur auf die relativen Intensitäten der Interferenzen der Hauptspektren jeder Aufnahme begründet. Zur möglichst genauen Bestimmung der Intensi-

tät wurde ein Mikrophotometer nach Kipp und Zoonen benutzt. In den Fig. 4b, 5b, 6b sind die Photometerkurven dargestellt. Die relativen Werte für die verschiedenen Interferenzordnungen ($0k0$), ($h0l$) und (hhl) ($h, k = 2, 4, 6, 8, 10, 12 \dots$) sind in der Tabelle III angegeben:

Tabelle III.

(010)-Fläche			(101)-Fläche			(110)-Fläche		
Alte ¹⁾ Indizes	Neue ²⁾ Indizes	Relative Intensität	Alte ¹⁾ Indizes	Neue ²⁾ Indizes	Relative Intensität	Alte ¹⁾ Indizes	Neue ²⁾ Indizes	Relative Intensität
0 2 0	0 2 0	6	2 0 2	2 0 0	4,4	2 2 0	2 2 7	3,3
0 4 0	0 4 0	5	4 0 4	4 0 0	2	4 4 0	4 4 2	1,5
0 6 0	0 6 0	4	—	—	—	6 6 0	6 6 3	0,9
0 8 0	0 8 0	3,2	—	—	—	8 6 0	8 6 4	2
0.10.0	0.10.0	1,2	—	—	—	8 8 0	8 8 4	1,3
0.12.0	0.12.0	1,6	—	—	—	—	—	—

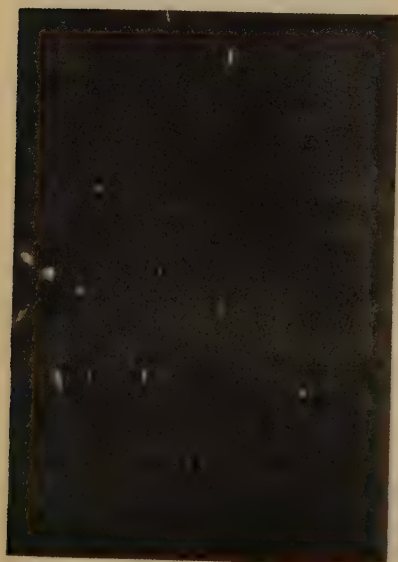


Fig. 7. Drehkristallaufnahme von Gips (100) um $[011]$. *Mo-K*-Strahlung.

Aus dem Verlauf der Intensitätskurven können wir zwei interessante Tatsachen feststellen: einmal das Fehlen der Interferenz zweiter Ordnung (200) (Tabelle XXIII, XV, XVII), schon auf den photographischen Platten bemerkbar (Fig. 7); zweitens den anormalen Intensitätsabfall (im Bragg'schen Sinne) der Interferenzen an ($0k0$). In der Tat lassen die Fig. 4, wie die obige Tabelle, erkennen, daß die 6. und 10. Ordnung schwächer als die 8. bzw. 12. Ordnung ist; auch Hjalmar hat dies schon bemerkt (22). Eine dritte Beobachtung ist, daß $I_{111} < I_{222}$ erscheint (s. Indizestabelle XXI).

1) D. h. kristallographische Indizes (hkl).

2) Im folgenden Teil der Arbeit sind ausschließlich die neuen (auf die Achsen $[100]$, $[010]$, $[101]$ bezogenen) Indizes $h'k'l'$ benutzt worden.

2. Die Lage und Gestalt der SO_4 -Gruppe im Gips.

Die Sulfatgruppe (SO_4) ist nach den Untersuchungen von Schäfer und Schubert (23) über die ultraroten Eigenschwingungen der Sulfate ein dynamischer Komplex, der in allen untersuchten (zweiunddreißig) kristallisierten Sulfaten, sowohl wasserfreien als kristallwasserhaltigen beständig bleibt. Die Sulfate (darunter auch der Gips) zeigen zwei selektive Reflexionsmaxima: ein kurzwelliges Maximum bei etwa 9μ und ein langwelliges bei etwa 16μ . Der Wert für das kurzwellige Maximum des Gipses stimmt auch mit dem von Askinasy (24), Koch (25), Randall (26) u. a. früher beobachteten Wert überein. Dazu kommt noch, daß nach röntgenographischen Untersuchungen (Baryt, Anhydrit, Alaun usw.) die Sulfatgruppe so aufgebaut ist, daß jedes S -Atom das Gleichgewichtszentrum eines O -Tetraeders ist. Wasastjerna (10) folgert an Hand von Strukturuntersuchungen und übereinstimmend mit Ultrarotuntersuchungen, daß das regelmäßige Sauerstoff-Tetraeder, auch in Sulfaten, die in verschiedenen Kristallsystemen kristallisieren, besteht.

Auf Grund dieser Vorstellungen und der experimentellen Daten sind wir berechtigt, zunächst auch im Gips jedes S -Atom als Gleichgewichtszentrum eines regelmäßigen O -Tetraeders, mit einer Kantenlänge $2,7\text{ \AA}$, wie beim Anhydrit gefunden, anzunehmen, was dann durch das Ergebnis durchaus bestätigt wurde.

In diesem Falle kann uns schon die Symmetrie der Raumgruppe \mathbb{C}_{2h}^3 dazu verhelfen, die mögliche Lage der vier SO_4 -Gruppen zu bestimmen. Wenn wir alle möglichen Kombinationen der äquivalenten Lagen für die 16 O -Atome und die 4 S -Atome in Betracht ziehen, können wir schließen, daß die obengenannte Symmetrie der SO_4 -Gruppe nur dann erhalten wird, wenn S in einer Lage mit Punktsymmetrie C_2 oder C_s sich befindet, d. h. in der Raumgruppe \mathbb{C}_{2h}^3 sind die 4 O -Tetraeder mit je einem S -Atom im Gleichgewichtszentrum aufbaubar: 1. wenn die 4 S^{+6} auf den Digyrenachsen $^{00}[010] \frac{1}{2}^{00}[010]$ oder $^{0\frac{1}{2}}[010] \frac{1}{2}\frac{1}{2}[010]$ und die 16 O -- zu je 8 in einer allgemeinen Punktlage liegen, 2. wenn die 4 S^{+6} in der Ebene- $(010)^{00}$ bzw. $(010)^{0\frac{1}{2}}$ und die 16 O -Atome zu 8 in $(010)^{00}$ bzw. $(010)^{0\frac{1}{2}}$ und 8 in einer allgemeinen Punktlage sich befinden.

Diese zweite Möglichkeit sei erst später (S. 304) diskutiert, da dies auf Grund der Berechnungen für die erste Lage erleichtert wird.

Wir betrachten im folgenden also zunächst die Möglichkeit, bei der die 4 Schwefel-Atome die zwei äquivalenten, mit g und h bezeichneten Punktlagen (mit nur einem variablen Parameter u) einnehmen. Die 16 an diese 4 Schwefel-Atome gebundenen Sauerstoff-Atome finden sich in 2 Gruppen j vor, von denen eine jede drei variable Parameter xyz bzw. $x'y'z'$ hat.

Die in der Zelle vorhandenen Symmetrieelemente gestatten eine ganze Reihe von Werten für x und außerdem für x' , denn die Sauerstoff-Tetraeder können um eine digyrische Symmetrieachse eine Drehung von 360° vornehmen. Diese Achse läuft durch deren Zentrum, das mit dem

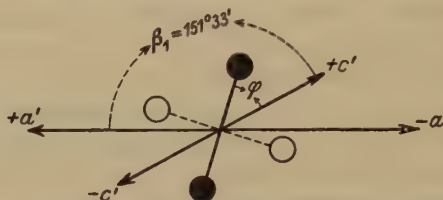


Fig. 8. Projektion eines SO_4 -Tetraeders auf die (010) -Ebene.

(Die schwarz ausgefüllten Kreise stellen O-Atome im Abstand $4,35 \text{ \AA}$ über der Tafel-ebene, die leeren Kreise solche im Abstand $4,35 \text{ \AA}$ unterhalb der Tafel-ebene dar.)

Gleichgewichtszentrum des Schwefel-Atoms zusammenfällt. Andererseits sind jedoch die Parameter x usw. unter sich verbunden, denn alle vier sind Funktion des Winkels φ , welchen eine Seite des Tetraeders mit der Achse c' bildet (Fig. 8). In der Tat erlangt man leicht folgende Gleichungen:

$$\begin{aligned} x &= d \frac{\sin \varphi}{\sin \beta_1} & x &= d \frac{\sin (\beta_1 - \varphi_1)}{\sin \beta_1} \\ x' &= d \frac{\cos \varphi}{\sin \beta_1} & x' &= -d \frac{\cos (\beta_1 - \varphi_1)}{\sin \beta_1} \end{aligned}$$

in denen $d = 4,35 \text{ \AA}$, d. h. die Hälfte der Seite des Tetraeders ist.

Dieselben Kriterien verhelfen uns außerdem zur Feststellung, daß die Parameter y und y' vom Werte des Parameters u abhängig sind. In der Tat, wenn wir die Seite des Würfels, von dem man das Tetraeder als erhalten annehmen kann, mit a bezeichnen, so bekommen wir die

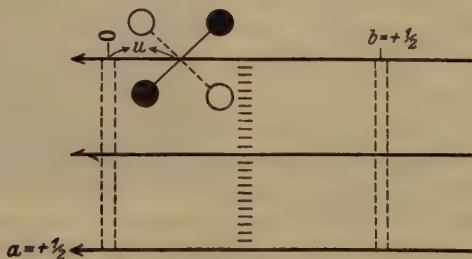


Fig. 9. Lage der zu einem SO_4 -Tetraeder gehörigen Sauerstoffatome im Elementarkörper.

Projektion in Richtung der c -Achse. (Bezeichnung der O-Atome vgl. Fig. 8.)

(\rightarrow Digyren, \rightarrow Helicodigyren, ||||| = Spiegelebenen, === Gleitspiegelebenen)

Werte: $y = u - \frac{a}{2}$ bzw. $y' = u + \frac{a}{2}$, falls das Tetraeder, wie in Fig. 9 orientiert ist; während wir $y = u + \frac{a}{2}$ und $y = u - \frac{a}{2}$ bekommen, falls das Tetraeder um etwa 90° gedreht ist. Diese Unterscheidung ist nicht überflüssig, denn es ist leicht festzustellen, daß es nur im Falle $u = \frac{1}{4}b_0$ gleich ist, y bzw. y' den einen oder anderen Wert zu geben.

3. Die Lage des Calciums und Wassers.

Wenn wir uns vergegenwärtigen, daß sich die chemisch gleichwertigen Atome im allgemeinen in ein und derselben Gruppe äquivalenter Punktlage befinden, so bleiben für die 4 Ca-Atome nur die Punktlagen e), f), g), h) und i) übrig. Wenn wir jedoch von einem allgemeinen Standpunkt ausgehen, so kommen zu diesen 5 Möglichkeiten die paarweisen Kombinationen der äquivalenten Punktlagen a), b), c), d) hinzu.

Von Wasser-Molekülen sind in der Zelle 8 vorhanden, und in diesem Falle drängt sich noch mehr als beim Ca das Kriterium auf, alle möglichen Punktlagen in Betracht zu ziehen, denn die bereits bekannten Untersuchungen über die stabilen Dehydratationsformen des Gipses lassen die Möglichkeit erstehen, daß nicht alle Wasser-Moleküle im Gitter gleichwertig verbunden sind. Wir haben demnach die folgenden Kombinationen:

1. H_2O in $a + b + c + d$.
2. „ „ e, f, g, h, i in Kombination von je zwei dieser Punktlagen.
3. „ „ e, f, g, h, i in Kombination mit je zwei der Lagen a, b, c, d.
4. „ „ j.

4. Bestimmung der Lage der Ca- und S-Atome.

Nach dem, was eben gesagt worden ist, können die Punktlagen, die das Ca in der Elementarzelle haben kann, in zwei Gruppen zusammengefaßt werden:

A. Ca in den Ebenen $(010)^0$ und $(010)^{\frac{1}{2}}$.

B. Ca in den Ebenen $(010)^{\pm v}$ und $(010)^{\frac{1}{2} \pm v}$,

während für den Schwefel die einzige Möglichkeit $(010)^{\pm u}$ und $(010)^{\frac{1}{2} \pm u}$ bleibt.

Auf Grund des Wertes der Durchmesser der Ca^{+2} , S^{+6} und O^{-2} -Ionen in Kristallen bekommt man

$$0,06 < v < 0,25 \text{ und } 0,15 < u < 0,25$$

Ca in Lage A. Da in der Literatur Angaben fehlen, die sich auf den Einfluß des Kristallisations-Wassers auf die Intensität der Reflexe, die den Röntgenstrahlen zuzuschreiben sind, beziehen, so empfiehlt es sich, die Punktlage der Ca- und Schwefel-Atome unabhängig von dem vor-

handenen Sauerstoff (sowohl in Verbindung mit Schwefel als auch in Verbindung mit Wasserstoff) festzustellen.

Wir haben uns deswegen der Interferenz-Flecke hoher Ordnung ($\alpha > 20^\circ$) bedient, in welchem Falle das Beugungsvermögen des Sauerstoffes, wie man den Kurven von Claassen (27), Bragg (12) und Hartree (20) übereinstimmend entnehmen kann, praktisch gleich Null ist. — Reflexe hoher Ordnung als Hauptspektren haben wir durch Drehung von (010) bzw. (110) (alt. Ind.) um [001] nach der im Laboratorium zu Leipzig angewandten Methode erhalten können. Sie sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle IV.

Alte Indizes	Neue Indizes	α	Schwärzung
0.16.0	0.16.0	21° 56'	sch.
0.18.0	0.18.0	24 49	m.sch.
0.20.0	0.20.0	27 45	m.sch.
6.14.0	6.14. $\bar{3}$	22° 45'	m.sch.
10.10.0	10.10. $\bar{5}$	24 18	m.sch.
12.12.0	12.12. $\bar{6}$	29 33	sch.

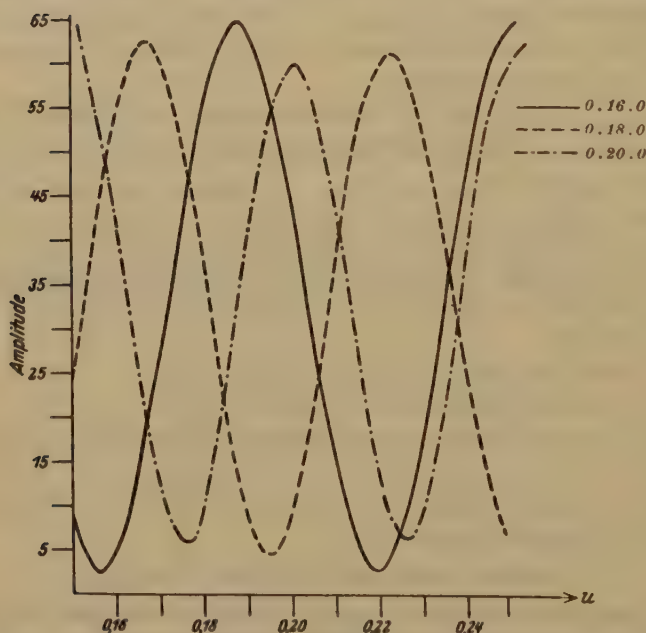


Fig. 10. Amplitude theoretisch berechnet für die Interferenzen: (0k0), $k = 16, 18, 20$, wenn die Ca-Atome in der (010)^o- und die S-Atome in der (010)^u-Ebene liegen.

Es bestehen also die folgenden Beziehungen: $I_{0.16.0} < I_{0.20.0}$, $I_{0.18.0} \sim I_{0.20.0}$; $I_{10.10.5} \sim I_{6.14.3}$, $I_{10.10.5} > I_{12.12.6}$. Die Kurven der Fig. 10 sind die Amplituden, die man für die Ordnungen $(0k0)$ ($k = 16, 18, 20$) berechnet. Bereits auf Grund des Verlaufes dieser Kurven können wir ohne weiteres behaupten, daß bei dieser Punktlage der *Ca*-Atome für den Schwefel nur ein Wert u möglich ist, der zwischen 0,205 und 0,21 liegt. Wenn man die Intensität für diese Extreme des kleinen Variabilitätsfeldes berechnet, so ergibt sich, daß nur der Parameter $u = 0,21$ angenommen werden kann. In diesem Falle erhält man

$$I_{0.16.0} = 0,2 \quad I_{0.18.0} = 13,5 \quad I_{0.20.0} = 11,8.$$

Es ist aber zu bemerken, daß $I_{0.16.0}$ zu klein gegen $I_{0.18.0}$ ist.

Ca in Lage B: a) Die Intensitätsberechnung, die an Hand von $(0k0)$ $k = 16, 18, 20$ für diese zweite Möglichkeit angestellt worden ist, ergibt für v ein Variabilitätsfeld, das von 0,222 bis 0,233 geht, während sich für u ein Feld ergibt, das von 0,222 bis 0,238 geht und in Fig. 11 durch die gestrichelte Kurve angegeben ist. Die mit $(10.10.5)$, $(6.14.3)$, $(12.12.6)$ berechneten Intensitäten ergeben dann das Variabilitätsfeld, das in dieser Figur vollausgezogen wiedergegeben ist.

Es ist nicht überflüssig, zu bemerken, daß bei Verwendung von Reflexen mittelhoher Ordnung die Veränderung auch der 3. Dezimalstelle in den Parametern eine beträchtliche Änderung der berechneten Intensitäten hervorruft. — Deswegen ist es für die weiteren Intensitätsberechnungen, wie sehr auch das Variabilitätsfeld für u und v beschränkt ist, nicht möglich, einen Mittelpunkt zu wählen, wofür auch die erhebliche Größe der Gitterkonstanten $b_0 = 15,45 \text{ \AA}$ in Betracht zu ziehen ist. Wir haben demzufolge dieses Feld mittels hoher Ordnungen eines dritten Spektrums mit $k \neq 0$ noch näher beschreiben wollen, und wir haben uns dazu (111) bedient, was aber wegen der Unsicherheit der Indizierung so hoher Ordnungen kein brauchbares Ergebnis hatte. In diesem Falle haben wir auf das Laue-Diagramm zurückgegriffen.

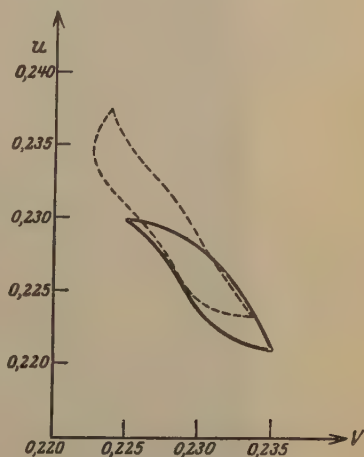


Fig. 11. Variabilitätsfeld des u - und v -Parameters, aus den Int. $(0k0)$, $k = 16, 18, 20$ (gestrichelte Linie) und Int. $(10.10.5)$, $(12.12.6)$, $(6.14.3)$ (neue Ind.) (voll ausgezogene Linie).

b) Die Schwierigkeiten, die sich bei Anwendung dieser Methode ergeben, sind verschiedener Art und bekannt, denn bei der Intensitätsberechnung muß eine gewisse Anzahl von Faktoren in Betracht gezogen werden, die mehr oder weniger schwierig festzustellen sind und die Funktionen von (λ) und (α) sind. Diese Unannehmlichkeiten, die vor



Fig. 12. Lauediagramm von Gips nach (110). ($R = 4$ cm, Wo-Antikathode.)

allem von der Polychromasie der einfallenden Strahlen abhängen, haben tatsächlich die Verwendung dieser Methode bei der Strukturbestimmung gehemmt. Wir haben einen Weg verfolgt, der wahrscheinlich eine weitere praktische Entwicklung haben wird (28). Dieser Weg besteht in der Gegenüberstellung von Reflexen, die den folgenden Bedingungen genügen: 1. α nahezu gleich, 2. Auftreten nur einer Reflexordnung, 3. λ nahezu gleich. Auf diese Weise sind alle Faktoren eliminiert, die sich mit

λ und α stark ändern. In unserem Fall wird außerdem eine vierte Bedingung den oben erwähnten neu hinzugefügt, und zwar $\frac{\sin \alpha}{\lambda} > 0,5$, da der Einfluß auf die Sauerstoff-Atome ausgeschaltet werden muß.

Die Reflexe, die allen diesen 4 Bedingungen entsprechen (besonders 3. und 4.) können manchmal fehlen, sie können jedoch in jedem Fall bei geeigneter Neigung des Präparates gegen den einfallenden Primärstrahl gewonnen werden.

In der folgenden Tabelle sind die Indizes wiedergegeben, die den obengenannten Bedingungen entsprechen. Wir haben sie durch eine Schiefaufnahme (mit nur einigen Graden Neigung) nach (110) (alt. Ind.) erhalten (Fig. 12). Der Wert $\lambda_{\min.} = 0,48$ ist experimentell gemessen worden, indem man gleichzeitig das kontinuierliche Spektrum der *Wo*-Antikathode einer Lilienfeldröhre von der Ebene (100) eines Steinsalz-kristalles, der 30° um (001) gedreht war, reflektieren ließ.

Tabelle V.

Nr.	Alte Indizes	Neue Indizes in 2. Ord.	α	$\frac{\lambda}{2}$	$\frac{\sin \alpha}{\lambda}$	Intensität beobachtet	Intensität berechnet:				
							$u = 0,225$		$u = 0,2275$		$u = 0,23$
							$v = 0,23$	$v = 0,2325$	$v = 0,2275$	$v = 0,23$	$v = 0,2275$
104	1 1 4	2 2 3	10045'	0,28	0,67	m.s.	45	48	45	45,2	43
38	2 5 3	4.10.5	9 15	0,28	0,57	m.st.	33	68	3,5	24	0,3
233	2 7 1	4.14.1	9	0,29	0,54	s.s.	4,3	17	10	0,44	37,3
205	0 5 3	0.10.6	11030'	0,34	0,59	m.st.	14,8	28	8,35	22,3	14,15
89	2 6 3	4.12.5	12	0,335	0,62	m.s.	5,3	19,5	0,6	2,1	8,2
22	2 8 1	4.16.1	11 30	0,335	0,6	st.	16,4	4,9	18,4	9,5	29,9
46	2 7 4	4.14.6	13050'	0,308	0,78	s.s.	10	4,3	19,4	7,8	13
13	3.10.1	6.20.4	12 30	0,30	0,72	st.	128	83	149	128	138
83	1 2 5	2 4 4	17040'	0,36	0,84	s.	39	40,3	42	43	44
48	2 9 4	4.18.6	17 30	0,35	0,86	m.s.	46	37,2	42	37	30

Die Vergleichung der theoretisch berechneten Intensitäten, die sich auf das in den Kurven (0*k*0) und (*h**h*0) (Fig. 11) gezeichnete Variabilitätsfeld beziehen, und der experimentell beobachteten ergibt, daß wir, falls *Ca* in Lage B liegt, die relativ beste Übereinstimmung dann erhalten, wenn $u = 0,225$ und $v = 0,23$ ist.

5. Die Lage und Bedeutung des Wassers im Gitter des Gipses und Feststellung der *Ca*- und *S*-Lage an Hand der Spektren (*OkO*)

$$k = 2, 4, 6, 8, 10, 12.$$

Es gibt in der Literatur, wie schon gesagt, wenig Untersuchungen über die Salzhydrate (29). Man hat bisher dem Wert des Kristallisations-Wassers im Kristallgitter — sowohl im bezug auf die Rolle, die es für die Gitterstabilität spielt, wie auf den Einfluß, den es auf die Intensität der Röntgenstrahlen ausübt — nur geringe Beachtung geschenkt.

Im Verlaufe der Bestimmung der vorliegenden Struktur sind wir auf die Notwendigkeit gestoßen, diesen Einfluß in Betracht zu ziehen, denn das Wasser kann nicht nur auf Grund der Räume untergebracht werden, die zwischen den Schwefelatomen, den mit diesem verbundenen Sauerstoff- und den Calciumatomen freibleiben. Wir haben deswegen die möglichen Punktlagen des Calciums und des Schwefels wieder berechnet, und auch den Sauerstoff der Gruppe in die Berechnung einbezogen, wobei wir uns der Reflexe (*OkO*), $k = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ bedienten. Auf Grund einer qualitativen Vergleichung der Intensitäten an (*OkO*) $I_{0.6.0} < I_{0.8.0} > I_{0.10.0} < I_{0.12.0}$; $I_{0.4.0} > I_{0.8.0}$ hat sich ergeben, daß sich das *Ca* in den Ebenen (*010*)⁰ und (*010*)^½ nicht vorfinden kann, sondern in den Ebenen (*010*)^v. Das Variabilitätsfeld ist von $0,20 < u = 0,23$ auf $0,22 < v = 0,25$ beschränkt. Dieses Variabilitätsfeld kann, wenn es auch ungefähr wie das andere, das wir durch (*OkO*) und (*hkh*) [alte Ind.] erhalten haben, begrenzt ist, nicht mit jenem zur Deckung gebracht werden. — Hieraus können wir ableiten, daß die Intensitätsberechnung ohne Berücksichtigung des Wassers nur zu einer ersten oberflächlichen Orientierung dienen konnte, nicht aber zur quantitativen Feststellung der Parameter.

In bezug auf den für die Kurve F_0 der H_2O -Molekeln zu wählenden Wert haben wir uns derselben Kurve bedient, die wir für F_0 der SO_4 -Tetraeder verwendet haben. In der Tat hat es, wie Bragg (12) selbst nachweist, nicht so große Bedeutung, ob ein *O*-Atom jonisiert oder nicht jonisiert ist, denn die Werte nähern sich besonders dann, wenn $\frac{\sin \alpha}{\lambda}$ klein ist. Für die Spektren $0 < \frac{\sin \alpha}{\lambda} < 0,4$ haben wir die Werte gebraucht, die man durch Transformation der Standardkurven erlangt, die von Thomas (nach 12) für das Caesium aufgestellt worden sind.

Bevor wir über die Punktlage des Wassers in dem Elementar-Parallelepiped des Gipses sprechen, schicken wir voraus, daß wegen der für das Spektrum 0.10.0 und 0.12.0 berechneten Intensitäten die Punktlage des *Ca* nicht in (*010*)⁰⁰, (*010*)^{0½} sein kann. In der Tat ergibt die Berechnung der Amplitude folgende Werte:

$$A_{0.8.0} = +64, A_{0.6.0} = +58, A_{0.10.0} = +42, A_{0.12.0} = +2.$$

Auch wenn das Wasser eine derartige Punktlage aufweist, daß der höchste negative Wert für die Spektren mit $k = 10$ und 6 und der höchste positive Wert mit $k = 12$ und 8 angenommen werden kann, so würde $A_{0.10.0} \sim A_{0.12.0}$ also $I_{0.10.0} \sim I_{0.12.0}$, und $A_{0.6.0} \sim A_{0.12.0}$ d. h. $I_{0.6.0} > I_{0.12.0}$ bleiben, was unseren Beobachtungen entgegensteht.

Deswegen bleibt für das Ca lediglich die Lage in h oder g übrig; ebenso für den Schwefel. In diesem Falle hat man für die 16 mit Schwefel verbundenen Sauerstoff-Atome $y = 0,288$ oder $0,162$ bzw. $y' = 0,162$ oder $0,288$.

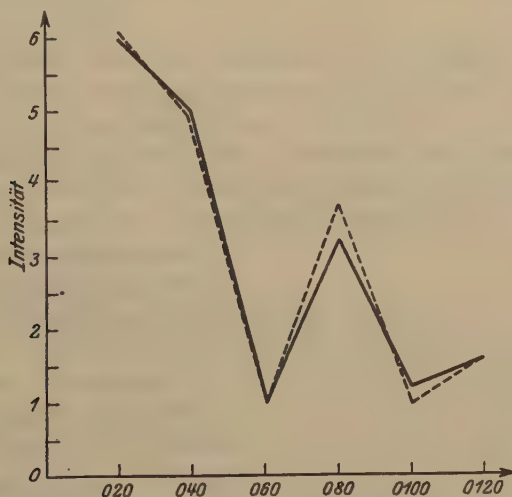


Fig. 13. Vergleich der berechneten (---) und der beobachteten (—) Intensitäten der Interferenzen ($0k0$), $k = 2, 4, 6, 8, 10, 12$.

Auf Grund dieser Parameter und der Intensitäten, die für das in Frage stehende Spektrum berechnet worden sind, ergibt sich, daß auch das Wasser sich in g oder h befinden muß, wo die variablen Parameter $v' = 0,12$, $v'' = 0,36$ sind. In der Tabelle VI sind die Werte wiedergegeben, die für die Intensität mit diesen Parametern berechnet worden sind. Sie stimmen mit den experimentell gefundenen überein. Es ist jedoch festzustellen, daß $I_{0.2.0}$ und $I_{0.4.0}$ gegenüber den sich aus der mikrophotometrischen Kurve ergebenden Werte zu groß sind. Man darf jedoch den Extinktionseinfluß nicht vergessen, denn die beiden Spektren haben einen kleinen Glanzwinkel α . Wir haben in ähnlicher Weise wie W. L. Bragg (12) die Korrektur dieser Spektren, wenn auch nicht mit der gleichen Genauigkeit, vorgenommen, indem wir uns des Mittelwertes der Extinktion bedienten, der mit (020) und (040) berechnet wurde¹⁾.

¹⁾ Anm. bei der Korr.: Die Abweichung könnte auch davon herrühren, daß die Spektren (020) und (040) nicht mehr im Proportionalteil der Schwärzungskurve liegen.

Tabelle VI.

Alte Indizes	Neue Indizes	"	Beob. Intens. (in cm aufgetr.)	Berech. I/1000	Extinktions-Faktor = 2g	Ber. Intens. (in cm aufgetragen)
0 2 0	0 2 0	20 40'	6	41 400	0,166	6,4
0 4 0	0 4 0	5 22	5	242	0,159	4,9
0 6 0	0 6 0	8 3	4	13,3	—	4
0 8 0	0 8 0	10 46	3,2	97	—	3,7
0.10.0	0.10.0	13 30	4,2	13,2	—	4
0.12.0	0.12.0	16 17	4,6	21,4	—	4,6
					M. 0,163	

Diese so korrigierten Werte befinden sich in der letzten Spalte der Tabelle VI. In Fig. 43 sind diese Werte graphisch wiedergegeben (gestrichelte Linie), und außerdem diejenigen, die auf der mikrophotometrischen Kurve direkt gemessen worden sind (voll ausgezogene Linie).

Aus vorliegender Diskussion geht hervor, daß Calcium, Schwefel und Wasser sich in g oder h Punktlagen befinden. Außerdem sind auf Grund der entsprechend gefundenen Werte der variablen Parameter die folgenden Kombinationen möglich:

1. Ca und H_2O in h , S in g .
2. Ca und H_2O in g , S in h .

Wir haben in unseren weiteren Berechnungen die erste benutzt. In der Tat geht durch Translation des Ausgangspunktes der Koordinaten um $\frac{1}{2}c_0'$ die zweite in die erste über.

Bestimmung des Winkel φ .

Die Drehwinkel φ (S. 290) können sich, wie zuvor gesagt zwischen 0° und 360° verändern. Aber in Wirklichkeit kommt nur das Intervall $0 < \varphi < 90^\circ$ in Betracht, denn die vier Ecken des Tetraeders, mit Sauerstoffatomen besetzt, wiederholen von 180 bis 360° , die gleichen Lagen wie von $0-180^\circ$. Außerdem kommt dasselbe von $90-180^\circ$ vor. Hier ist aber zu bemerken, daß in diesem

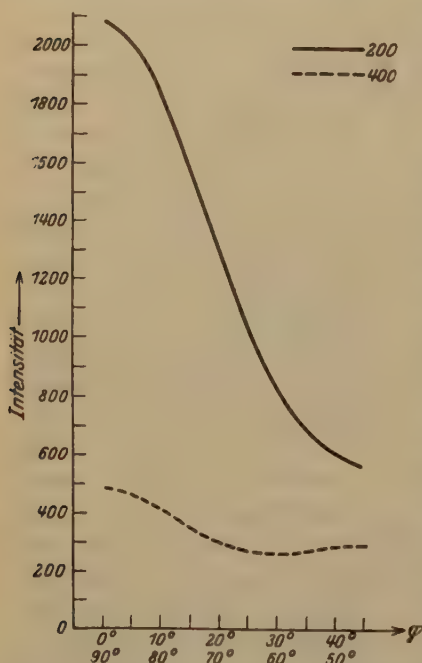


Fig. 44. Intensität (theoretisch berechnet) für die $(h00)$ -Interferenzen, $h = 2,4$ (neue für den Bereich: $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$).

Fälle ein Wechsel zwischen den Werten der Parameter y und y' erfolgt, die wir bei Berechnung der Intensität außerhalb der Zone von y berücksichtigt haben. In Fig. 14 und 15 haben wir die Intensität, die sich für 200, 400 (alt. Ind.) bzw. 110, 220 (alt. Ind.) berechnen, wiedergegeben.

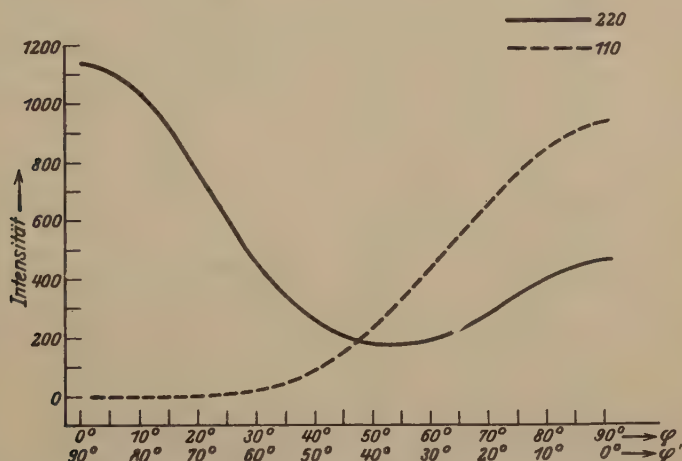


Fig. 15. Intensität (theoretisch berechnet) für die $(h h 0)$ Interferenzen, $h = 1,2$ (neue Ind.) für den Bereich: $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$. (φ , wenn $y = 0,288$, $y' = 0,162$, φ' , wenn $y = 0,162$, $y' = 0,288$ sind).

Durch Vergleichung mit der mikrophotometrischen Kurve (Fig. 6b) und beobachteten Schwärzung (Tabelle VIII) folgt, daß nur $\varphi = 30^\circ$ bis 40° bzw. 50° bis 60° möglich ist. Auf Grund dieser Werte geben wir die folgenden Werte:

Tabelle VII.

φ	x	y	z	x'	y'	z'	Fall
30°	0,135	0,288	0,371	0,235	0,162	0,228	A
35°	0,155	0,288	0,389	0,222	0,162	0,193	B
40°	0,174	0,288	0,405	0,207	0,162	0,16	C
50°	0,204	0,162	0,426	0,174	0,288	0,087	D
55°	0,222	0,162	0,433	0,153	0,288	0,050	E
60°	0,234	0,162	0,435	0,135	0,288	0,012	F

An Hand der verschiedenen Reflexionsordnungen der Ebene $(h h \bar{l})$ (Tabelle VIII und Fig. 5) können wir schließlich sagen, daß die Fälle A, B, C, D, E nicht möglich sind, während der Fall F, der gut mit der beobachteten Intensität übereinstimmt (Fig. 16), bleibt.

Tabelle VIII.

Alte Indizes	Neue Indizes	α	Beob. Int. in cm^2	Berechnet Int./40 000
2 2 0	2 2 $\bar{1}$	4° 46'	2,3	3,5
4 4 0	4 4 $\bar{2}$	9 34	4,5	4,7
6 6 0	6 6 $\bar{3}$	14 26	0,9	1,2
8 6 0	8 6 $\bar{4}$	18 5	2	1,96
8 8 0	8 8 $\bar{4}$	19 30	1,3	1,6

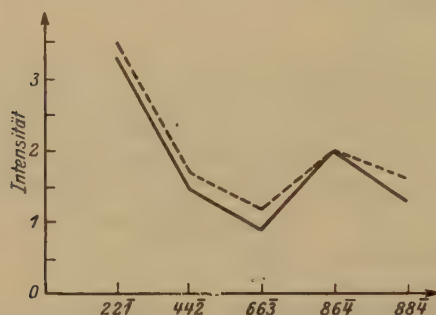


Fig. 16. Vergleich der berechneten (---) und der beobachteten (—) Intensitäten der Interferenzen ($h h \bar{l}$), $h = 2, 4, 6, 8$. $l = \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}$.

Eine weitere Kontrolle für die bis jetzt gefundenen Parameter haben wir durch die Hauptspektren von $(20\bar{1})$ (Tabelle IX) und eine Anzahl Interferenzflecke (Nebenspektren), die sich in Drehaufnahmen finden,

Tabelle IX.

Neue Indizes	α	Intens. berechn./4000	Intensit. beob. für Dreh. um		
			[001]	[010]	[011]
2 0 $\bar{1}$	30° 50'	390	—	—	—
4 0 $\bar{2}$	7 55	1888	st.	m.st.	st.
6 0 $\bar{3}$	11 56	5,3	sch.sch.	—	sch.sch.
8 0 $\bar{4}$	15 59	351	sch.	sch.	sch.
10.0.5	20 12	4	—	—	sch.sch.

erhalten. Wegen der Schwierigkeit aller Faktoren, die in diesem Falle Einfluß auf die Intensität haben, haben wir uns auf eine grob qualitative Vergleichung einer Anzahl Reflexe mit annähernd gleichem α und λ beschränkt (s. Tabelle X).

1) Als Ordinaten der Photometerkurve gemessen. Vgl. Tabelle VI.

Tabelle X.

Vergleich von beobachteten und berechneten Intensitäten der Interferenzen
in den Drehkristallaufnahmen von (400), (040), (404), (20 $\bar{4}$).

Aufnahme	Intensität beobachtet			α		Intensität berechnet	
	$h'k'l'$	\equiv	$h'k'l'$	$h'k'l'$	$h'k'l'$	$h'k'l'$	$h'k'l'$
(400) um	7 1 $\bar{3}$	\angle	6 0 $\bar{2}$	44051'	44042'	5,400	462,000
[004]	6 0 $\bar{2}$	\angle	7 1 $\bar{4}$	44 42	43 59	462,000	424
	7 1 $\bar{4}$	\angle	6 2 $\bar{4}$	43 59	42 59	424	496,900
	6 0 $\bar{2}$	\equiv	6 2 $\bar{4}$	44 42	42 59	462,000	496,900
	8 0 $\bar{3}$	\angle	8 2 $\bar{5}$	48 45	46 34	3,042	3,454
(400) um	4 2 $\bar{2}$	\angle	4 4 $\bar{2}$	8 22	9 34	428,500	47,920
[040]	6 2 $\bar{3}$	\angle	4 6 $\bar{2}$	42 42	44 46	4,542	42,544
	6 2 $\bar{3}$	\angle	6 4 $\bar{3}$	42 42	43 06	4,542	4,260
	8 4 $\bar{4}$	\angle	10.2.5	49	20 06	36,800	426
(400) um	6 4 $\bar{3}$	\angle	6 0 $\bar{4}$	43 06	42 28	2,835	345,900
[044]	6 0 $\bar{4}$	\angle	6 2 $\bar{4}$	42 28	43 42	345,900	486,000
	6 8 $\bar{5}$	\angle	8 0 $\bar{5}$	46 03	46 44	23,460	4,863
	6 8 $\bar{5}$	\angle	8 2 $\bar{5}$	46 03	47	23,460	3,024
	8 $\bar{2}$ 5	\angle	8 4 $\bar{5}$	47	47 53	3,024	44,422
	8 6 $\bar{4}$	\angle	8 $\bar{2}$ 5	47 55	47	48,360	3,024
	8 6 $\bar{4}$	\equiv	8 4 $\bar{5}$	47 55	47 55	48,360	44,422
	9 7 $\bar{5}$	\angle	8 4 $\bar{4}$	49 49	49	3,600	25,600
	9 7 $\bar{5}$	\angle	8 8 $\bar{4}$	49 49	49 49	3,600	46,320
	10.0.6	\angle	10.2.6	20 46	20 50	68,600	43,200
(040) um	4 7 0	\equiv	4 7 $\bar{4}$	40 05	40 02	473,600	457,500
[004]	4 9 0	\angle	4 9 $\bar{4}$	42 37	42 42	476,000	67,032
	2 8 $\bar{2}$	\angle	4 9 $\bar{4}$	42 46	42 42	460,950	67,032
	4 9 0	\equiv	2 8 $\bar{2}$	42 37	42 46	476,000	460,950
	0.10.7	\angle	4.14.7	45 04	45 22	24,986	4,600
	2.12.2	\angle	0.12.4	47 44	47 50	20,210	23,370
	4 9 $\bar{4}$	\angle	3 7 $\bar{2}$	42 42	44 46	67,032	396,900
(404) um	7 3 $\bar{2}$	\angle	8 4 $\bar{3}$	48 46	49 08	6,400	42,400
[44 $\bar{4}$]	7 4 $\bar{2}$	\angle	6 6 $\bar{2}$	47 55	46 39	4,452	79,200
	4 2 0	\angle	6 6 $\bar{2}$	46 48	46 39	65,400	79,200
	4 7 4	\angle	0 $\bar{6}$ 2	44 04	45 44	43,230	45,625

6. S-Atome in Lage C_s .

Wenn die S-Atome, in den Symmetrieebenen selbst liegen, so kommt nur die Punktlage i in Frage. Die 46 O-Atome bilden vier Tetraeder mit S als Schwerpunkt, wenn sie in den Punktlagen $i + i + j$ liegen.

Eine Entscheidung dieser Möglichkeiten, können wir auf zwei Wegen erzielen; geometrisch, durch die Dimensionen der Parameter a'_0 , b'_0 , c'_0 ,

und die Atomdurchmesser; röntgenographisch, durch die Deutung der Spektren an $(0k0)$.

a) Unter den gleichen durch die ultraroten- und Röntgenuntersuchungen bestätigten Annahmen, daß die SO_4 -Gruppe tetraedrisch gebaut ist, und daß der Abstand $O - O = 2,7 \text{ \AA}$, $Ca - O = 2,4$ und $Ca - Ca = 2,2 \text{ \AA}$ ist, wie bereits bemerkt wurde, folgt aus dieser geometrischen Tatsache: Wegen der Symmetrieachsen senkrecht zur Ebene (010) , können die Schwerpunkte der S -Atome und O -Atome, in der Richtung der a -Achse, nur in den Grenzen von $0,123$ bis $0,500 - 0,123$ liegen. In diesen Grenzen gibt es nur eine Lage, bei der die Tetraeder ganz wenig verzerrt eingepackt werden können ($\sim 0,2 \text{ \AA}$). In diesem Falle haben die S -Atome die Koordinaten $x = 0,50c_0$ und $x = 0,21a_0$, die O -Atome dagegen die Parameter $x = \frac{1}{4}c_0$.

Für die Ca -Atome gibt es folgende mögliche Lagen:

1. In den Spiegelebenen (Lage a , b , c , d je zweizählig, Symmetriebedingung C_{2h} ; Lage i vierzählig, Symmetriebedingung C_2).
2. In den Symmetriezentren (Lage e , f , je vierzählig).
3. Auf den Digyren (Lage g , h je vierzählig mit Symmetriebedingung C_2).

Liegen die Calciumatome in den Spiegelebenen, so findet sich aus den genannten geometrischen Gründen keine brauchbare Lage vor. Im besten Falle käme die Lage $c + d$ in Frage, welche aber einen mittleren Abstand $Ca - O = 4,8 \text{ \AA}$ ergibt, der um 30 % zu klein ist gegenüber dem normalen Abstand. Außerdem haben nur zwei Calciumatome die Koordinationszahl 4, wobei sie aber nicht tetraedrisch umgeben sind, während die anderen zwei die hohe Koordinatenzahl 8 hätten, welche in keinem der bisher untersuchten Sulfate gefunden wurde.

Auch die zweite und dritte mögliche Lage für die Ca -Atome ist aus geometrischen wie chemischen Gründen wenig wahrscheinlich.

b) Unabhängig von diesen mehr geometrischen Überlegungen wurden die drei Fälle durch die Spektren an der (010) -Fläche geprüft.

1. Liegen die Ca -Atome und die S -Atome alle in der Symmetrieebene (Lagen c , d), so müßten die höheren Ordnungen $(0k0)$ bei welchen der Einfluß von O und H_2O vernachlässigt werden kann, einen normalen Abfall der Intensitäten zeigen. Dies ist aber im Widerspruch zu der Beobachtung (vgl. S. 293).

2. Liegen die Ca -Atome in den Lagen e oder f , dann müßte die Intensität höherer Ordnungen mit durch vier teilbarem Index verstärkt werden, so daß $0.16.0 > 0.18.0 < 0.20.0$ wäre. In Wirklichkeit wurde aber $0.16.0 < 0.18.0 \sim 0.20.0$ beobachtet.

3. Zur Entscheidung über den dritten Fall ist es, wenigstens bei den Interferenzen von $(0k0)$, gleichgültig ob die Ca -Atome in Lage h oder g und die S -Atome in den Spiegelebenen liegen oder umgekehrt.

Diese letztere Annahme wurde bereits früher geprüft, und es müßte dabei der variable Parameter der Ca -Atome in der b -Richtung gleich 0,24 sein. Die Berechnung der Amplituden von 0.6.0, 0.8.0, 0.10.0, 0.20.0 ergibt $A_{CaSO_4(0.10.0)} = +448$, $A_{CaSO_4(0.12.0)} = +47$, also muß $I_{0.10.0} > I_{0.12.0}$. Auch wenn die Wassermoleküle einen negativen Beitrag zur Amplitude

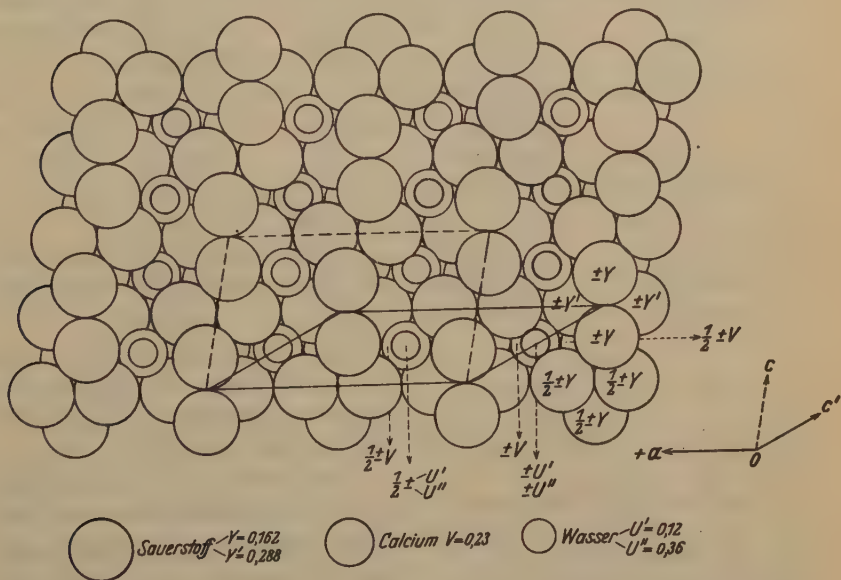


Fig. 47. Projektion der Struktur von Gips auf die Ebene $\parallel (010)$.

----- vierfach primitives Elementarparallelepiped (I'''_m),
 ————— zweifach primitives Elementarparallelepiped (I'_m).

Für die Deutlichkeit der Zeichnung wurden die Wassermoleküle kleiner als die O^{2-} -Ionen abgebildet. Die S -Atome sind nicht abgebildet, da sie als Zentren der SO_4 -Tetraeder von den O -Atomen verdeckt werden.

von 0.10.0 liefern und einen positiven Beitrag zur Amplitude 0.12.0, so wäre immer noch $A_{0.12.0} > A_{0.10.0}$ weil $A_{0.10.0} = 94$, $A_{0.12.0} = 74$ wird. Außerdem berechnen wir in diesem Fall für $(0.6.0)$ und $(0.10.0)$ die Intensitäten; $I_{0.6.0} = 12$, $I_{0.10.0} = 264$, während sich experimentell $I_{0.6.0} \sim I_{0.10.0}$ ergibt.

Also folgt sowohl aus der geometrischen wie aus der Intensitätsbetrachtung, daß die Lage der S -Atome in der Symmetrieebene nicht im Einklang mit der Beobachtung steht.

7. Beschreibung der gefundenen Struktur von Gips.

Zusammenfassend kann die Basisgruppe im Gips bezogen auf das basisflächenzentrierte Elementarparallelepiped a'_0, b'_0, c'_0 mit 4 Molekülen wie folgt beschrieben werden:

4 S-Atome in: $0u0, 0\bar{u}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}+u0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}-u0$. (Symmetriebedingung C_2).

4 Ca-Atome in: $0v\frac{1}{2}, 0\bar{v}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}+v\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}-v\frac{1}{2}$. (Symmetriebedingung C_2).

8 + 8 O-Atome der SO_4 -Gruppen in: $xyz, \bar{x}y\bar{z}, \frac{1}{2}+x\frac{1}{2}+yz, \frac{1}{2}-x\frac{1}{2}+y\bar{z}, \bar{x}\bar{y}\bar{z}, x\bar{y}z, \frac{1}{2}-x\frac{1}{2}-y\bar{z}, \frac{1}{2}+x\frac{1}{2}-yz$ und $x'y'z'$ usw. (Symmetriebedingung C_1).

4 + 4 O-Atome der H_2O -Moleküle in: $0v'\frac{1}{2}, 0\bar{v}'\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}+v'\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}-v'\frac{1}{2}, 0v''\frac{1}{2}, 0\bar{v}''\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}+v''\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}-v''\frac{1}{2}$. (Symmetriebedingung C_2).

Die Parameter $u, v, xyz, x'y'z', v'v''$ wurden bestimmt zu:

$$u = 0,225; v = 0,23; v' = 0,42; v'' = 0,36$$

$x = 0,234$	$x' = 0,135$	(Die Genauigkeit beträgt etwa
$y = 0,162$	$y' = 0,288$	2—3 Stellen der dritten De-
$z = 0,435$	$z' = 0,042$	zimale.)

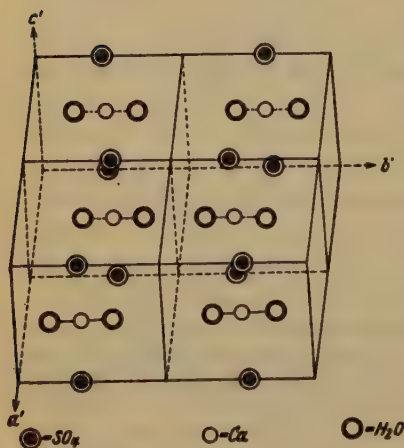


Fig. 48. Das zweifach primitive Elementarparallelepiped (I_m') mit der gefundenen Atomanordnung räumlich abgebildet.

Auf Grund dieser Koordinatenwerte läßt sich die Struktur des Gipses schließlich folgendermaßen beschreiben (vgl. Fig. 47, 48).

Die Ca-Atome liegen zwischen je vier Sauerstofftetraedern, von denen ein jedes ein Schwefelatom im Schwerpunkt hat. Jedes Ca-berührt vier Sauerstoffatome, von denen ein jedes einem der genannten vier SO_4 -Tetraeder angehört. Diese vier tangierenden Sauerstoffatome finden sich paarweise in Ebenen $\parallel (010)$ vor, jeweils im Abstand $\pm y'$ und $\frac{1}{2} \pm y'$.

Ihre Schwerpunkte sind in der Projektion auf (001) (Fig. 49) wie die Ecken eines Trapezes angeordnet, dessen Schwerpunkt mit demjenigen des Ca-Atoms zusammenfällt. An den Enden einer auf (010) senkrecht stehenden Achse, die durch den Mittelpunkt des Ca-Atoms geht, befindet sich je ein Wassermolekül. Der Komplex bildet eine Art de-

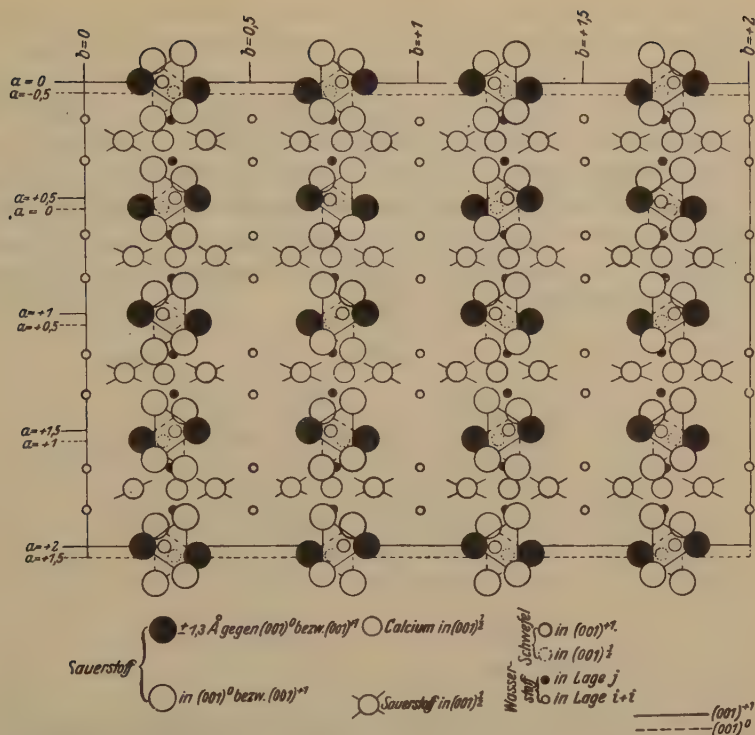


Fig. 49. Projektion der Struktur von Gips auf die Ebene $\parallel (004)$ (alte Ind.), mit $[004]$ als Projektionsrichtung.

formierten Oktaeders, da die vier Sauerstoffatome nicht völlig in einer Ebene, sondern in den Ecken eines stumpfen Bisphenoids liegen.

Übereinstimmend mit Werners Theorie des Kristallwassers, ist das Wasser mit dem Metallatom verbunden, also müßte die chemische Formel $(Ca \cdot 2H_2O)SO_4$ lauten. Andererseits, weil die Molekühlzahl in dem Elementarparallelepiped verdoppelt ist gegenüber der, die die Bravaisgruppe voraussehen läßt, ist es zweckmäßiger $(Ca_2 \cdot 4H_2O)(SO_4)_2$ zu schreiben. In analoger Weise könnte die Formel des sogenannten »Halbhydrates« als $(Ca_2 \cdot H_2O)(SO_4)_2$ geschrieben werden. Wieweit sie aber wirklich zutrifft, läßt sich nicht ohne genaue röntgenographische Prüfung entscheiden¹⁾.

1) Anm. b. d. Korr. Eine geringe Vergrößerung des Winkels φ würde das Ca-Atom in eine mehr symmetrische Lage zu den vier O-Atomen der nächstliegenden SO_4 -Komplexe bringen. Gleichzeitig kommen noch je zwei weitere O-Atome außer den O-Atomen der Wassermolekeln in engere Nachbarschaft, so daß die Koordinationszahl 8 für das Ca-Atom erreicht würde. Darüber soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Wenn man sich die in der Zelle freien Räume und den größten Anziehungsradius zwischen O und H vergegenwärtigt, so kommt man zu dem Schluß, daß die Wasserstoff-Atome sich in den Punktlagen $i + i + j$ befinden könnten. In diesem Fall ergibt sich, daß die O - und H -Atome des Wassers auch ihrerseits einen tetraedrischen Komplex bilden, wie in Fig. 20 angegeben ist. Diese verbinden zu gleicher Zeit die Gitterebenen in der Richtung b_0 , wie es rein schematisch etwa durch Fig. 20 dargestellt wurde. Dieser stereochemischen Formel ist aber nur ein sehr beschränkter Wert beizumessen wegen der Unmöglichkeit die Lage der H -Atome röntgenographisch festzulegen.

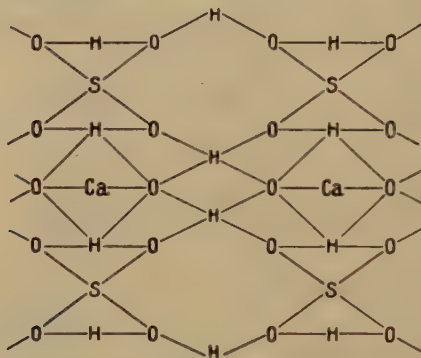


Fig. 20. Die stereochemische Darstellung der Zusammensetzung des Gipses.

8. Beziehungen zum Halbhydrat.

Die Gipsstruktur kann uns allerdings den Austritt von drei Molekülen Wasser bei der Erwärmung nicht erklären, denn die Wassermoleküle sind alle in gleicher Weise gebunden. Wenn bei der Erwärmung ein Teil des Gipswassers verloren geht, wird das Gleichgewicht des Gitters gestört und die Atomanordnung kann nicht mehr die gleiche sein. Die Änderung der optischen Eigenschaften bei der Erwärmung (Gipsdehydratation), ohne gleichzeitige röntgenographische Untersuchungen, kann uns nicht zu einer Erklärung verhelfen; die optische Anisotropie der Kristalle ist nach einer modernen Theorie von Born und Ewald (30) begründet durch den Atomabstand im Gitter und durch die Anisotropie selbst, die einigen Atomen oder Atomgruppen anhaften kann. Nach Schaefer und Schubert (34) hat das Wasser anisotrope Eigenschaften, die sich mit der Kristallsymmetrie verbinden. Also ist schwer zu unterscheiden — auch auf Grund der Berechnung der Doppelbrechung, die nach Born-Ewalds Theorie möglich ist — welche optischen Änderungen eine Folge der Wasserabgabe selbst sind und welche

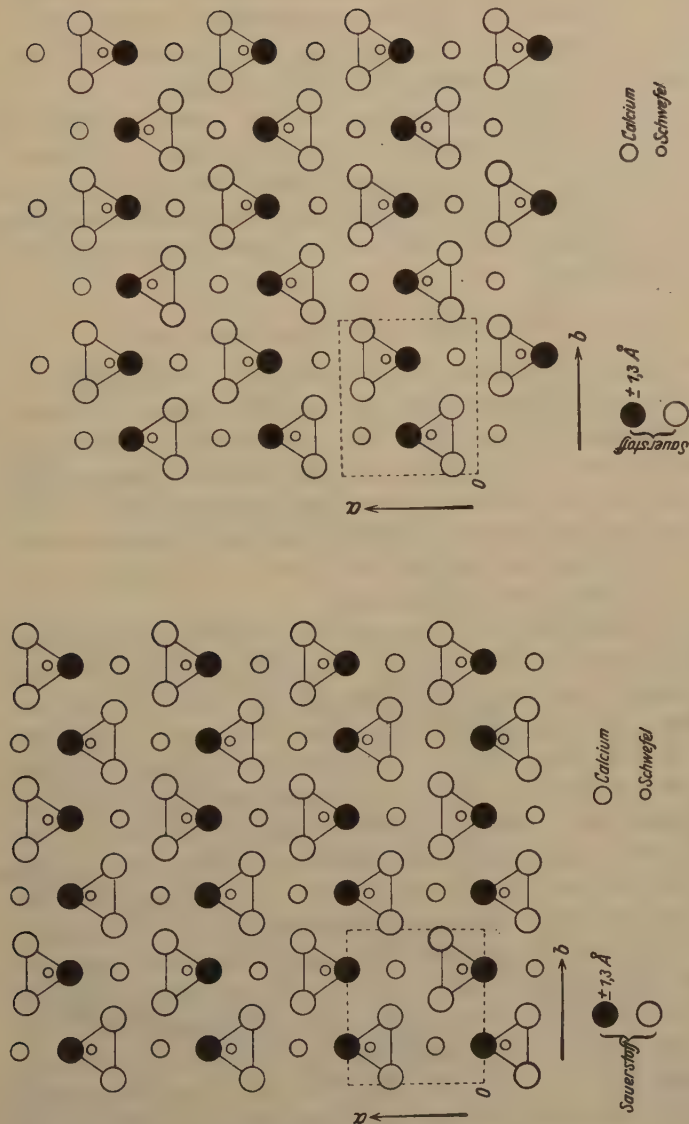


Fig. 24 b. Projektion der zur Ebene $(004)^{\frac{1}{2}}$ benachbarten Atome auf die Ebene $(004)^{\frac{1}{2}}$.

Fig. 24 a. Projektion der zur Ebene $(004)^0$ benachbarten Atome auf die Ebene $(004)^0$.

Fig. 24. Anhydrit. Projektion der Anhydritstruktur auf die Ebene $\parallel (004)$ (schematisch). (Elementarzelle gestrichelt.)

die Folge der neuen Struktur, die durch den Wasseraustritt begründet ist. Die Schwierigkeiten nehmen zu, weil man die Bindung noch nicht kennt, die das Wasser im teilweise entwässerten Gips beibehält. Wahrscheinlich hat das Wasser im sogenannten Halbhydrat weder chemische noch zeolithische Bindung, so daß Hüttig (32) dieselbe einer intermediären Gruppe, in seiner Arbeit *B* genannt, zuschreibt.

Die von uns für den Gips gegebene Struktur kann vielleicht eine Erklärung für die leichte Spaltbarkeit nach (010) geben. Wahrscheinlich sind in dieser Richtung keine starken Bindungskräfte zugegen, da die Schichten \parallel (010) in sich sehr festgebunden sind und der Zusammenhalt dieser verschiedenen Schichten in erster Linie durch die Wassermoleküle vermittelt wird.

9. Vergleich der Gips- und Anhydritstruktur.

Beim Vergleich der Struktur des Anhydrits (10) und derjenigen des Gipses ergibt bereits ein erster Blick eine gewisse Analogie. Wenn wir von der Orientierung der Gruppen SO_4 gegenüber der Achsen des Gitters zunächst absehen, bemerken wir, daß sowohl im Anhydrit wie im Gips je ein *Ca*-Atom zwischen sechs Komplexgruppen liegt. Diese Gruppen, die im Gips aus vier SO_4 -Tetraedern und zwei Wassermolekülen bestehen, sind indessen im Anhydrit alle sechs SO_4 -Tetraeder. Ihre Verteilung ist derjenigen des Gipses analog.

Um die Analogien und die Differenzen, die zwischen den Strukturen dieser zwei Kristalle bestehen, besser feststellen zu können, haben wir die Projektion der Anhydritstruktur auf (001) in der Fig. (21) wiedergegeben. (a) bedeutet die Projektion auf die Ebene (001)⁰, (b) die Projektion auf die Ebene (001)^{1/2}. Die Figuren 22 stellen die Projektion des Gipses auf (010) dar; 22a ist die Projektion auf die Ebene (010)^u, 22b die Projektion auf die Ebene (010)^{v'}. Wie man sieht, fallen die Projektionen 21a, 22a abgesehen von der Tetraederprojektion, nicht nur in der Form, sondern auch in den Dimensionen angenähert zusammen. Konstruiert man z. B. in der Anhydritprojektion ein Parallelogramm, dessen Seiten durch je zwei benachbarte *Ca*-Atome gehen, so entspricht diesem in der Gipsprojektion sowohl in den Dimensionen und Winkeln ein Parallelogramm durch die *Ca*-Atome mit Seiten parallel [001] und und [101] oder parallel [001] und [101], letzteres in spiegelbildlicher Lage. Dasselbe läßt sich nicht für 21b, 22b sagen, denn man hat in 21b eine Substitution des Calciums für SO_4 während in 22b nur ein Wassermolekül vorhanden ist. Die Anhydritstruktur ist durch die Wiederholung der zwei Schichten *A*, *B*, *A*, *B* usw. gegeben (Fig. 23). Diese Wiederholung erfolgt durch Translation \parallel zur *a*-Achse. Im Falle

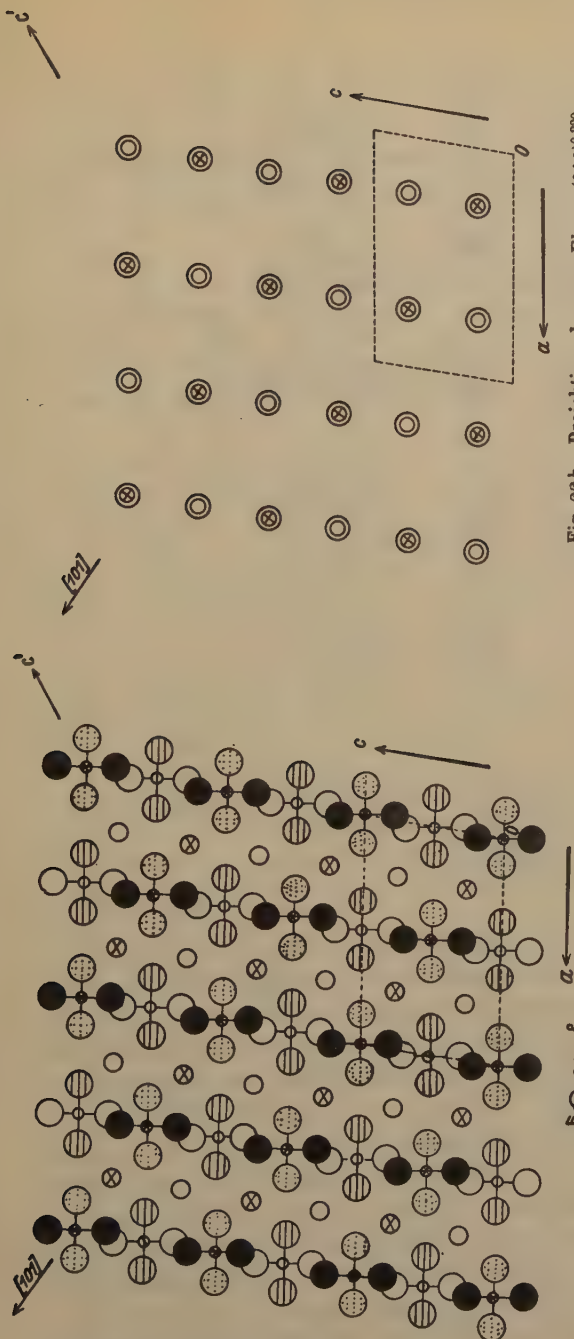


Fig. 22 b. Projektion der zur Ebene $(010)^{0,330}$ benachbarten O-Atome der H_2O -Molekeln auf die Ebene $(010)^{0,330}$.

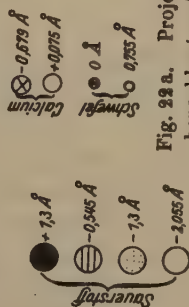


Fig. 22 a. Projektion der zur Ebene $(010)^{0,223}$ benachbarten Atome auf die Ebene $(010)^{0,223}$.

Fig. 22. Gips. Projektion der Gipsstruktur auf die Ebene $\parallel (010)$ (schematisch). (Elementarzelle gestrichelt.)

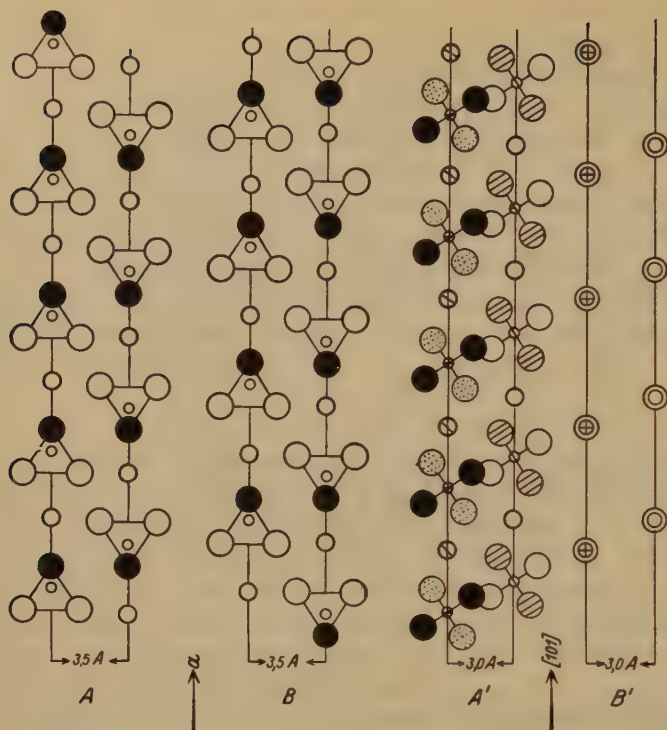


Fig. 23. Die vier Schichtarten, durch deren Wiederholung die Struktur von Gips und Anhydrit dargestellt werden kann.

A und B : Anhydrit-Schicht. (Breite: $A = B = 3,5 \text{ \AA}$; Höhe $A = B = 1,9 \text{ \AA}$.)

A' und B' : Gips-Schicht. (Breite: $A' = B' = 3 \text{ \AA}$; Höhe $A' = 2 \text{ \AA}$; $B' = 2,3 \text{ \AA}$.)

des Gipses erfolgt die Wiederholung in der Reihenfolge $A', B', B' A'$ usw. und die Wiederholung der identischen Schichten durch Spiegelung. Aus den oben angegebenen Konstitutionsformeln ergibt sich, daß eine Gruppe B durch zwei Wassergruppen B' substituiert wird. Die Figuren (23) geben in der Tat diese zwei Schichttypen wieder, woraus ferner zu entnehmen ist, daß die Schichten A, A', B, B' nahezu gleiche Dimensionen haben.

Zum Schluß danke ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. F. Rinne für das Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegengebracht hat, sowie Herrn Prof. Dr. K. H. Scheumann für im Institut gewährte Gastfreundschaft. Herrn Prof. Dr. E. Schiebold bin ich für die ständige Förderung meiner Arbeit und wertvolle Ratschläge, sowie für die Durchsicht der Korrektur zu besonderem Dank verpflichtet, Herrn Dr. H. Hentschel danke ich für mannigfache Unterstützung bei der experimentellen Arbeit.

Tabellen XI—XXIV.

Zusammenstellung der beobachteten Interferenzen in den
Laue- und Drehkristallaufnahmen von Gips.

Tabelle XI.

Lauediagramm nach (170).

Nr.	Indizes	Intensität				Nr.	Indizes	Intensität			
		hkl	$h\bar{k}l$	$h\bar{k}\bar{l}$	$hk\bar{l}$			hkl	$h\bar{k}l$	$h\bar{k}\bar{l}$	$hk\bar{l}$
Ok \bar{l}						hkl					
1	0 0 4	4	—	—	—	41	4 4 4	3	—	—	5
2	0 4 4	—	2	5	—	42	4 4 2	3	—	—	—
3	0 4 2	—	2	—	—	43	4 4 3	3	4	4	—
4	0 4 3	—	4	—	—	44	4 4 4	2	4	—	—
5	0 4 4	—	4	—	—	45	4 4 5	4	—	—	—
6	0 2 1	—	—	2	—	46	4 2 4	5	—	—	3
7	0 2 3	—	3	—	—	47	4 2 2	3	—	4	4
8	0 2 5	—	4	—	—	48	4 2 3	—	—	3	4
9	0 2 7	—	4	—	—	49	4 2 4	—	4	—	—
40	0 3 4	—	—	2	—	50	4 3 4	—	—	—	4
41	0 3 2	—	4	4	—	51	4 3 2	—	—	4	4
42	0 3 4	—	3	—	—	52	4 3 3	4	—	3	4
43	0 4 3	—	—	2	—	53	4 3 5	2	4	4	2
44	0 5 3	—	4	3	—	54	4 4 4	4	—	—	4
45	0 6 5	—	4	—	—	55	4 4 2	—	—	—	3
46	0 7 3	—	—	3	—	56	4 4 3	—	—	—	2
47	0 7 4	—	—	4	—	57	4 4 4	—	—	4	4
48	0 3 3	—	—	3	—	58	4 4 5	—	—	—	4
49	0 3 5	—	4	—	—	59	4 5 4	2	—	—	2
h0 \bar{l}						60	4 5 2	4	—	—	3
20	4 0 4	—	—	—	2	61	4 5 4	—	—	4	4
21	4 0 2	—	—	—	4	62	4 5 7	—	4	—	4
22	4 0 3	3	—	—	—	63	4 6 4	4	—	—	4
23	4 0 5	4	—	—	—	64	1 6 3	4	—	—	2
24	3 0 5	2	—	—	—	65	4 6 5	—	—	2	2
hk0						66	4 7 4	2	—	—	—
25	4 4 0	4	—	—	—	67	4 7 2	3	—	—	—
26	4 2 0	5	—	—	—	68	4 7 3	3	—	—	2
27	4 3 0	4	—	—	—	69	4 7 4	—	—	4	4
28	4 4 0	4	—	—	—	70	4 7 5	—	—	4	4
29	4 5 0	4	—	—	—	71	4 7 7	—	—	4	4
30	4 6 0	4	—	—	—	72	4 8 2	3	—	—	—
31	2 3 0	4	—	—	—	73	4 8 4	—	—	2	2
32	2 7 0	4	—	—	—	74	4 9 2	2	—	—	—
33	2 9 0	2	—	—	—	75	4 9 3	4	—	—	—
34	2.43.0	4	—	—	—	76	4.10.3	4	—	—	—
35	3 4 0	3	—	—	—	77	4.11.2	2	—	—	—
36	3 5 0	4	—	—	—	78	2 4 2	—	—	—	4
37	3.44.0	4	—	—	—	79	2 4 3	4	—	3	3
38	5 6 0	2	—	—	—	80	2 4 4	4	—	2	—
39	5 7 0	4	—	—	—	81	2 4 5	4	4	—	—
40	6 7 0	2	—	—	—	82	2 2 4	4	—	—	4

Tabelle XI (Fortsetzung).

Nr.	Indizes	Intensität				Nr.	Indizes	Intensität			
		hkl	$h\bar{k}l$	$h\bar{k}\bar{l}$	hkl			hkl	$h\bar{k}l$	$h\bar{k}\bar{l}$	hkl
83	2 2 3	3	—	4	—	428	3 6 2	3	—	—	—
84	2 2 5	—	2	—	—	429	3 7 3	—	—	—	4
85	2 3 4	3	—	—	—	430	3 8 2	—	—	—	2
86	2 3 2	3	—	—	—	431	3 8 3	—	—	—	4
87	2 3 4	2	—	4	—	432	3.8.45	—	—	—	1
88	2 4 5	—	—	4	—	433	3 9 4	—	—	—	2
89	2 5 4	—	—	—	4	434	3 9 2	—	—	—	4
90	2 5 3	—	—	—	3	435	3.40.4	4	—	—	2
91	2 6 4	2	—	—	—	436	3.40.2	—	—	—	4
92	2 6 3	—	—	—	4	437	3.44.4	4	—	—	2
93	2 6 5	—	—	—	4	438	3.44.2	—	—	—	4
94	2 7 4	—	—	—	4	439	3.43.4	4	—	—	4
95	2 7 2	—	—	—	3	440	3.45.4	4	—	—	—
96	2 7 3	—	—	—	4	441	4 4 5	—	—	4	4
97	2 8 4	4	—	—	3	442	4 2 3	—	—	—	2
98	2 8 3	—	—	—	2	443	4 2 5	—	—	2	—
99	2 8 5	—	—	4	—	444	4 3 2	—	—	—	4
100	2 9 4	—	—	—	4	445	4 3 4	4	—	—	2
101	2 9 2	2	—	—	2	446	4 3 6	4	—	—	—
102	2 9 3	—	—	—	4	447	4 4 4	—	—	—	2
103	2 9 4	—	—	—	4	448	4 4 3	—	—	—	2
104	2.40.4	4	—	—	—	449	4 4 7	—	—	4	—
105	2.40.3	4	—	—	4	450	4 5 4	2	—	—	3
106	2.41.4	2	—	—	4	451	4 5 2	4	—	—	—
107	2.44.3	—	—	—	4	452	4 5 3	3	—	—	—
108	2.42.4	—	—	—	4	453	4 6 4	—	—	—	4
109	2.43.2	—	—	—	4	454	4 7 2	2	—	—	—
110	3 4 4	—	—	2	4	455	4.44.9	—	—	2	—
111	3 4 5	4	—	4	—	456	4.48.4	—	—	—	4
112	3 4 7	4	—	—	—	457	5 2 4	—	—	—	4
113	3 2 2	—	—	—	2	458	5 2 5	—	—	—	2
114	3 2 3	—	—	—	3	459	5 3 3	—	—	—	4
115	3 2 4	3	—	4	—	460	5 4 3	—	—	—	3
116	3 3 4	4	—	—	3	461	5 4 4	—	—	—	2
117	3 3 2	2	—	—	4	462	5 5 2	4	—	—	3
118	3 3 5	—	—	4	—	463	5 6 4	3	—	—	—
119	3 4 4	3	—	—	4	464	5 6 2	2	—	—	—
120	3 4 2	3	—	—	—	465	5 6 3	2	—	—	4
121	3 4 3	3	—	—	—	466	5 7 4	2	—	—	—
122	3 4 4	4	—	—	—	467	5 7 3	4	—	—	—
123	3 4 5	—	—	2	—	468	5 8 5	4	—	—	—
124	3 5 4	4	—	—	5	469	5.47.4	—	—	—	4
125	3 5 2	2	—	—	—	470	6.3.4	—	—	—	2
126	3 5 5	2	—	—	—	471	6 5 3	—	—	—	2
127	3 5 6	—	—	4	—	472	6 7 4	—	—	—	2

Tabelle XI (Fortsetzung).

Nr.	Indizes	Intensität				Nr.	Indizes	Intensität			
		hkl	$h\bar{k}l$	$h\bar{k}\bar{l}$	$hkl\bar{l}$			hkl	$h\bar{k}l$	$h\bar{k}\bar{l}$	$hkl\bar{l}$
173	6 7 2	2	—	—	—	177	7 2 5	—	—	—	1
174	6 7 3	1	—	—	—	178	7 3 8	—	—	—	1
175	6 8 1	1	—	—	—	179	7.21.2	1	—	—	—
176	7 2 2	—	—	—	—	180	10.13.4	—	—	—	3

Tabelle XII.
Lauediagramm nach (040).

$0k\bar{l}$											
1	0 4 1	3	—	—	3	35	1 2 2	—	2	1	1
2	0 4 2	3	—	—	3	36	1 2 3	—	—	2	2
3	0 4 3	2	—	—	2	37	1 2 4	1	—	3	3
4	0 2 3	4	—	—	4	38	2 2 3	4	4	3	3
5	0 3 4	4	—	—	4	39	3 2 1	2	2	3	3
6	0 4 5	1	—	—	1	40	3 2 2	4	4	2	2
$hk0$						41	3 2 3	2	2	4	4
7	2 1 0	2	—	2	—	42	3 2 4	1	—	2	2
8	3 1 0	3	—	3	—	43	4 2 1	4	4	3	3
9	4 1 0	4	—	4	—	44	4 2 3	—	—	4	4
10	5 1 0	3	—	3	—	45	5 2 1	—	—	3	3
11	3 2 0	—	—	1	—	46	5 2 2	3	3	5	5
12	5 2 0	4	—	4	—	47	6 2 1	—	1	2	2
13	7 2 0	2	—	2	—	48	6 2 3	—	—	2	2
14	8 3 0	1	—	1	—	49	7 2 2	—	—	1	1
15	7 4 0	2	—	2	—	50	1 3 3	2	2	—	1
16	9 4 0	1	—	1	—	51	1 3 5	4	4	3	3
hkl						52	2 3 1	—	1	—	—
17	1 1 1	4	4	3	3	53	2 3 4	3	3	2	2
18	1 1 2	5	5	2	2	54	3 3 4	—	—	1	1
19	1 1 3	5	5	5	5	55	3 3 5	—	—	3	3
20	2 1 1	4	4	2	2	56	4 3 1	—	—	—	1
21	2 1 2	5	5	2	2	57	4 3 2	—	2	1	1
22	2 1 3	3	—	4	4	58	4 3 3	—	—	2	2
23	3 1 1	4	4	4	4	59	4 3 4	—	—	3	3
24	3 1 2	4	4	5	5	60	5 3 1	3	3	2	2
25	3 1 3	2	—	1	1	61	5 3 3	2	2	3	3
26	4 1 1	4	4	5	5	62	6 3 2	2	2	3	3
27	4 1 2	1	—	4	4	63	7 3 1	2	2	3	3
28	4 1 3	—	—	1	—	64	7 3 3	3	3	2	2
29	5 1 1	5	5	5	5	65	7 3 5	—	—	1	1
30	5 1 2	—	—	2	2	66	1 4 4	2	2	—	—
31	5 1 3	—	—	1	—	67	1 4 5	1	—	—	1
32	6 1 1	—	—	1	—	68	2 4 3	3	—	1	—
33	7 1 1	3	—	—	—	69	5 2 4	—	—	1	—
34	7 1 3	—	—	1	—	70	2 4 5	—	—	1	1
						71	3 4 3	—	2	—	—

Tabelle XII (Fortsetzung).

Nr.	Indizes	Intensität				Nr.	Indizes	Intensität			
		hkl	$h\bar{k}l$	$h\bar{k}\bar{l}$	$hk\bar{l}$			hkl	$h\bar{k}l$	$h\bar{k}\bar{l}$	$hk\bar{l}$
72	3 4 4	2	2	—	4	81	4 5 4	—	4	—	—
73	4 4 3	—	4	—	2	82	4 5 7	—	—	—	4
74	5 4 2	4	4	—	—	83	2 5 5	—	—	—	2
75	5 4 3	—	—	2	2	84	3 5 4	—	2	—	—
76	6 4 4	2	2	—	4	85	4 5 3	—	4	—	—
77	6 4 3	—	—	—	4	86	7 5 2	4	4	—	2
78	7 4 4	4	4	2	2	87	8 5 4	4	4	2	2
79	7 4 2	—	4	3	3	88	9 5 4	—	4	—	—
80	8 4 4	—	4	—	2	89	4 8 8	—	4	—	—

Tabelle XIII.

Lauediagramm nach (111).

$0kl$											
4	0 4 0	5	—	—	—	29	4 7 0	—	3	—	—
2	0 3 4	—	4	—	—	30	5 6 0	—	2	—	—
3	0 5 4	—	5	—	—	34	5 7 0	—	4	—	—
4	0 6 4	—	4	—	—	32	7 6 0	—	4	—	—
5	0 7 2	—	4	—	—	33	7 8 0	—	2	—	—
6	0 9 2	—	4	—	—	hkl					
7	0.44.3	—	4	—	—	34	4 4 4	—	—	—	4
$h0l$						35	4 2 4	—	—	—	3
8	2 0 4	—	—	—	4	36	4 3 4	—	—	—	5
9	3 0 4	—	—	—	5	37	4 4 4	—	—	—	3
10	4 0 4	—	—	—	4	38	4 5 4	—	2	—	—
11	5 0 4	—	—	—	4	39	4 6 4	—	2	—	—
12	3 0 2	—	—	—	2	40	4 7 4	—	4	—	3
13	5 0 3	—	—	—	3	41	4 9 4	—	3	—	5
hko						42	4.44.4	—	—	—	3
14	4 4 0	—	2	—	—	43	4.43.4	—	—	4	—
15	4 2 0	—	5	—	—	44	2 4 4	—	—	2	—
16	4 3 0	—	4	—	—	45	2 2 4	—	—	4	—
17	4 4 0	4	—	—	—	46	2 3 4	—	—	2	4
18	4 5 0	—	—	—	—	47	2 4 4	—	—	—	4
19	4 6 0	4	—	—	—	48	2 5 4	—	—	2	4
20	4 7 0	—	2	—	—	49	2 6 4	—	4	—	—
21	4 8 0	4	3	—	—	50	2 7 4	—	—	2	3
22	4 9 0	—	4	—	—	54	2 8 4	—	3	2	3
23	4.10.0	2	—	—	—	52	2 9 4	—	—	2	4
24	4.11.0	—	4	—	—	53	2.11.4	—	—	—	4
25	2 3 0	—	3	—	—	54	2.12.4	—	—	2	—
26	3 4 0	—	2	—	—	55	3 4 4	—	—	—	4
27	3 5 0	—	5	—	—	56	3 2 4	—	—	—	2
28	3 7 0	—	4	—	—	57	3 3 4	—	—	—	3
						58	3 4 4	—	—	3	2
						59	3 5 4	—	—	5	4

Tabelle XIII (Fortsetzung).

Nr.	Indizes	Intensität				Nr.	Indizes	Intensität			
		hkl	$h\bar{k}l$	$h\bar{k}\bar{l}$	$hkl\bar{l}$			hkl	$h\bar{k}l$	$h\bar{k}\bar{l}$	$hkl\bar{l}$
60	3 6 1	—	—	3	2	105	4 3 2	—	—	4	—
61	3 7 1	—	—	2	2	106	4 7 2	—	—	3	—
62	3 8 1	—	—	—	3	107	4 9 2	—	—	2	—
63	3 9 1	—	2	2	3	108	5 5 2	—	—	1	2
64	3.10.1	—	2	—	3	109	5 7 2	—	—	1	1
65	3.11.1	—	1	3	—	110	5 8 2	—	—	1	1
66	3.13.1	—	1	2	—	111	6 3 2	—	—	—	2
67	3.15.1	—	—	2	—	112	7 2 2	—	—	—	1
68	4 1 1	—	—	4	2	113	7 4 2	—	—	—	2
69	4 2 1	—	—	4	1	114	7 5 2	—	—	—	2
70	4 7 1	—	—	—	—	115	8 3 2	—	—	—	1
71	4 8 1	—	1	—	—	116	9 1 2	—	—	1	1
72	4 9 1	—	1	—	—	117	1 9 3	—	—	—	2
73	5 1 1	—	—	1	—	118	1.10.3	—	1	—	1
74	5 2 1	—	—	4	—	119	1.13.3	—	1	—	—
75	5 3 1	—	—	4	—	120	2 8 3	—	—	—	2
76	5 4 1	—	—	2	—	121	2 9 3	—	—	—	1
77	5 5 1	—	—	4	—	122	3 4 3	—	—	—	1
78	6 1 1	—	—	1	—	123	3 5 3	—	—	—	1
79	6 2 1	—	—	2	—	124	3 7 3	—	—	—	2
80	6 4 1	—	—	2	—	125	4 2 3	—	—	—	3
81	6 5 1	—	—	4	—	126	4 4 3	—	—	—	3
82	6.10.1	—	1	—	—	127	4 5 3	—	—	—	3
83	6.11.1	—	1	—	—	128	5 1 3	—	—	—	1
84	7 3 1	—	—	2	—	129	5 3 3	—	—	—	1
85	7 4 1	—	—	1	—	130	5 4 3	—	—	2	—
86	7 6 1	—	—	1	—	131	5 6 3	—	—	2	—
87	8 2 1	—	—	1	—	132	6 7 3	—	—	1	—
88	8 5 1	—	—	1	—	133	6 8 3	—	—	1	—
89	9 9 1	—	—	1	—	134	7 3 3	—	—	—	—
90	11.11.1	—	—	1	—	135	7 7 3	—	—	2	—
91	1 5 2	—	—	—	1	136	7 9 3	—	—	2	—
92	1 6 2	—	—	—	2	137	7.11.3	—	—	2	1
93	1 7 2	—	—	—	2	138	11.1.3	—	—	—	—
94	1 8 2	—	1	—	2	139	1.11.4	—	—	—	1
95	1 9 2	—	1	—	—	140	2 9 4	—	—	—	1
96	1.11.2	—	1	—	—	141	3 8 4	—	—	—	1
97	2 3 2	—	2	—	2	142	5 1 4	—	—	—	1
98	2 9 2	—	1	—	—	143	5 4 4	—	—	—	1
99	3 1 2	—	—	—	3	144	5 5 4	—	—	—	2
100	3 2 2	—	—	—	4	145	6 3 4	—	—	1	1
101	3 4 2	—	—	—	2	146	5.13.5	—	—	—	2
102	3.11.2	—	1	—	—	147	6 4 5	—	—	—	1
103	3.12.2	—	—	—	—	148	9 7 5	—	—	2	—
104	4 1 2	—	—	4	—	149	11.8.7	—	—	2	—

Tabelle XIV.
Drehkristallaufnahmen von Gips.

Schicht- linien- Index	Indizes krist.	Intensität	d_{hkl} in A.E.		$90^\circ - \varrho$	
			beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
(440) um [004]						
0	2 2 0	st.st.	4,26	4,26	— ¹⁾	—
	4 4 0	m.st.	2,13	2,13	—	—
	6 6 0	sch.	1,42	1,42	—	—
	8 6 0	st.	1,14	1,15	—	—
	8 8 0	m.st.	1,06	1,06	—	—
1	4 4 4	m.st.	4,663	4,70	50° 06'	48° 27'
	3 3 1	m.st.	2,43	2,46	23 44	23 07
2	4 4 2	st.	1,63	1,66	32 19	31 52
	6 6 2	m.st.	1,23	1,23	22 55	23 07
	8 4 2	m.st.	1,08	1,08	20 27	20 10
	8 6 2	m.st.	1,026	1,02	19 40	18 58
3	3 3 3	m.st.	1,576	1,575	48 34	48 48
4	4 2 4	st.	1,22	1,23	51 52	51 24
	6 2 4	st.	1,06	1,06	42 40	43 39
	6 4 4	st.	1,03	1,03	40 58	40 58
	8 6 4	m.st.	0,86	0,866	33 73	33 29
— 1	3 3 $\bar{1}$	m.st.	2,746	2,749	25 10	25 39
	5 3 $\bar{1}$	sch.sch.	1,88	1,90	16 53	17 39
	5 5 $\bar{1}$	m.st.	1,69	1,70	15 39	15 43
— 2	4 4 $\bar{2}$	st.	1,878	1,87	36 20	36 36
	6 6 $\bar{2}$	st.	1,35	1,359	25 42	25 39
	8 4 $\bar{2}$	sch.	1,20	1,198	22 04	22 25
	8 6 $\bar{2}$	sch.sch.	1,14	1,12	21 08	20 54
	10.2. $\bar{2}$	sch.sch.	0,987	1,048	18 40	18 56
	10.4. $\bar{2}$	sch.sch.	0,995	0,99	18 37	18 25
	10.6. $\bar{2}$	m.st.	0,95	0,95	17 19	17 39
— 3	3 3 $\bar{3}$	sch.sch.	1,78	1,82	59 00	60 08
	5 3 $\bar{3}$	st.	1,51	1,54	46 46	46 20
— 4	4 2 $\bar{4}$	st.	1,40	1,40	64 42	63 20
	6 2 $\bar{4}$	st.	1,23	1,23	51 46	54 48
	6 4 $\bar{4}$	st.	1,18	1,187	49 12	49 09
	8 2 $\bar{4}$	sch.	1,08	1,065	42 28	42 44
	8 4 $\bar{4}$	sch.sch.	1,028	1,035	41 25	41 16
	10.4. $\bar{4}$	sch.	0,899	0,90	35 10	35 04

1) Der Strich bedeutet, daß $90 - \varrho = 0^\circ$ d. h. der Interferenzfleck auf dem Äquator liegt.

Tabelle XV (Fortsetzung) und XVI.

Schicht- linien- Index	Indizes krist.	Intensität	d_{hkl} in A. E.		$90^\circ - \varphi$	
			beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet

(100) um [001]						
0	4 0 0	st.	2,574	2,579	—	—
	6 0 0	sch.sch.	4,699	4,72	—	—
	8 0 0	sch.	4,27	4,29	—	—
	10.0 0	sch.sch.	4,026	4,03	—	—
4	5 4 4	st.	4,858	4,858	46° 59'	47° 12'
	7 4 4	m.st.	4,38	4,38	42 39	42 41
2	6 0 2	st.st.	4,397	4,44	26 43	26 44
	8 0 2	sch.	4,43	4,429	49 47	24 05
3	4 4 3	st.	4,96	4,947	68 05	68 27
	5 4 3	sch.	4,32	4,35	44 33	40 12
4	2 2 4	st.st.	4,396	4,397	62 26	62 50
	4 2 4	st.st.	4,226	4,227	54 08	54 24
	6 0 4	st.	4,057	4,07	42 08	42 56
	6 2 4	sch.	4,024	4,06	44 02	42 26
— 4	5 4 $\bar{4}$	st.	2,042	2,037	20 04	48 56
	7 4 $\bar{4}$	m.st.	4,466	4,48	43 58	43 38
— 2	6 2 $\bar{2}$	st.st.	4,574	4,577	30 56	30 40
	8 2 $\bar{2}$	m.sch.	4,247	4,246	22 56	23 23
	8 4 $\bar{2}$	sch.	4,20	4,197	22 50	22 25
	10.2. $\bar{2}$	sch.	4,043	4,049	20 05	48 56
	10.4. $\bar{2}$	sch.	0,99	0,99	49 50	48 25
— 4	6 2 $\bar{4}$	st.st.	4,234	4,23	52 03	54 48
	6 4 $\bar{4}$	sch.	4,476	4,487	50 24	49 42
	8 2 $\bar{4}$	m.st.	4,055	4,065	43 38	42 44
	10.2. $\bar{4}$	sch.	0,947	0,92	36 33	35 54

(010) um [001]						
0	0 2 0	st.st.	7,52	7,57	—	—
	0 4 0	st.	3,78	3,785	—	—
	0 6 0	sch.	2,528	2,526	—	—
	0 8 0	m.st.	4,896	4,894	—	—
	0.10.0	sch.	4,52	4,545	—	—
	0.12.0	m.st.	4,26	4,26	—	—
	0.14.0	sch.	4,07	4,08	—	—
4	4 7 4	sch.sch.	2,02	4,99	49° 44'	48° 25'
	4 9 4	st.	4,62	4,594	44 32	44 43
	4.11.4	sch.	4,358	4,33	44 35	42 42

Tabelle XVI (Fortsetzung) und XVII.

Schicht- linien- Index	Indizes krist.	Intensität	d_{hkl} in A.E.		$90^\circ - \varrho$	
			beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
2	0.40.2	st.	4,358	4,36	25°02'	25°40'
	0.42.2	m.st.	4,456	4,467	24 44	24 54
	0.44.2	sch.	4,01	4,02	48 58	48 59
3	4 9 3	m.sch.	4,30	4,28	39 42	37 37
4	0 8 4	m.st.	4,34	4,30	49 47	49 42
	2 8 4	st.	4,455	4,437	47 42	46 23
	0.40.4	sch.	4,08	4,08	44 09	43 34
	0.42.4	m.sch.	4,00	0,98	37 03	38 32
	2.42.4	m.st.	0,959	0,944	36 46	36 57
— 1	4 7 7	sch.sch.	2,03	2,03	49 35	48 52
	4 9 7	m.sch.	4,64	4,62	45 24	44 56
	3 9 7	m.st.	4,50	4,49	43 53	43 45
	4.44.7	sch.	4,335	4,339	43 06	42 49
	3 7 7	m.st.	4,84	4,80	46 54	46 38
— 2	2 6 2	sch.sch.	4,94	4,89	38 24	36 04
	2 8 2	st.	4,60	4,59	32 —	30 26
	2.40.2	st.	4,36	4,346	26 —	25 22
	2.42.2	sch.sch.	4,165	4,155	22 20	21 36
	2.44.2	sch.	4,026	4,015	48 55	48 42
— 3	4 9 3	sch.	4,35	4,34	40 45	38 44
	4.43.3	sch.	0,998	4,017	28 59	29 03
— 4	2 4 4	m.st.	4,445	4,43	65 45	65 56
	2 6 4	st.st.	4,346	4,32	56 47	57 43
	2 8 4	st.	4,493	4,498	49 34	49 46
	2.40.4	sch.	4,08	4,08	43 58	43 36
	2.42.4	m.st.	0,975	0,978	38 34	38 33
	2.44.4	sch.sch.	0,889	0,887	34 28	34 24
(400) um [040]						
0	4 0 0	m.st.	2,566	2,58	—	—
	8 0 0	sch.	4,286	4,29	—	—
2	2 2 0	st.st.	4,23	4,26	33°55'	34°45
	4 2 0	st.	2,43	2,44	48 44	48 48
	6 2 0	m.st.	4,66	4,677	43 35	42 47
	8 2 0	sch.	4,27	4,27	8 49	9 38
	40.2.0	sch.	4,02	4,02	7 53	7 45
4	4 4 0	m.st.	2,42	2,43	34 —	34 46
	6 4 0	m.st.	4,56	4,565	23 26	24 25
	8 4 0	sch.	4,22	4,22	48 24	48 49

Tabelle XVII (Fortsetzung), XVIII und XIX.

Schicht- linien- Index	Indizes krist.	Intensität	d_{hkl} in A. E.		$90^\circ - \varrho$	
			beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
6	4 6 0	st.	4,78	4,806	44° 07'	45° 40'
	6 6 0	sch.	4,42	4,42	34 39	34 45
	8 6 0	m.st.	4,155	4,15	27 40	27 03
8	6 8 0	m.sch.	4,289	4,273	40 —	42 44

(404) um [010]

0	2 0 2	st.st.	2,499	2,487	—	—
	4 0 4	st.	4,24	4,24	—	—
4	4 4 4	m.st.	4,74	4,736	48° 30'	48° 43'
2	2 2 4	m.st.	4,40	4,397	40 37	40 37
	4 2 4	st.	4,229	4,227	9 34	9 20
3	3 3 3	m.st.	4,573	4,575	48 42	48 40
4	2 4 2	st.st.	2,076	2,078	33 42	33 47
	2 4 4	st.	4,338	4,33	20 24	20 34
6	2 6 2	sch.	4,767	4,77	44 44	44 34
	2 6 4	m.sch.	4,245	4,239	29 —	29 22
	4 6 4	m.st.	4,146	4,145	26 20	26 43
	6 6 4	m.st.	0,96	0,955	23 48	22 58
7	4 7 3	m.st.	4,466	4,454	42 36	42 43
8	2 8 4	m.st.	4,435	4,437	36 50	36 53
9	3 9 3	sch.	4,46	4,48	44 09	44 34
10	0.40.2	sch.	4,36	4,36	65 09	63 54
	2.40.4	m.st.	4,037	4,037	43 52	43 40
12	0.42.4	m.st.	0,973	0,978	49 54	50 46

(040) um [400]

0	0 2 0	st.st.	7,47	7,57	—	—
	0 4 0	st.	3,75	3,785	—	—
	0 6 0	sch.	2,54	2,526	—	—
	0 8 0	m.st.	4,87	4,894	—	—
	0.10.0	sch.	4,548	4,515	—	—
	0.12.0	m.st.	4,25	4,26	—	—
4	4.11.4	sch.sch.	4,325	4,327	8 42	7 23

Tabelle XIX (Fortsetzung) und XX.

Schicht- linien- Index	Indizes krist.	Intensität	d_{hkl} in A. E.		$90^\circ - \varphi$	
			beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
2	2 2 0	st.st.	4,16	4,26	55° 36'	55° 36'
	2 4 0	st.st.	2,97	3,05	36 42	36 42
	2 8 0	m.st.	4,76	4,77	20 43	20 07
	2.40.0	sch.	4,436	4,45	46 22	46 20
	2.12.0	sch.sch.	4,215	4,227	43 42	43 43
4	4 6 0	st.st.	4,76	4,80	44 07	44 46
	4 8 0	st.	4,50	4,526	36 05	36 42
	4.12.0	sch.sch.	4,12	4,13	25 36	26 04
6	6 8 0	sch.sch.	4,30	4,27	46 23	47 37
	6.40.0	sch.	4,45	4,437	39 39	41 36
	6.12.0	sch.	0,94	4,048	34 29	36 42
— 2	$\bar{2}$.4.0	m.st.	3,08	3,05	35 26	36 42
	$\bar{2}$ 8 0	m.st.	4,764	4,77	20 33	20 07
	$\bar{2}$.10.0	sch.	4,445	4,45	46 28	46 20
— 3	$\bar{3}$.11.4	sch.sch.	4,264	4,266	20 59	21 34
— 4	$\bar{4}$.14.2	sch.	0,964	0,967	20 35	21 53
— 6	$\bar{6}$.12.2	m.st.	0,994	0,994	33 49	35 44
— 8	$\bar{8}$.8.2	m.st.	4,048	4,05	51 48	54 20
	$\bar{8}$.40.2	sch.	0,965	0,969	46 44	48 37

(104) um $\bar{1}04$

0	2 0 2	st.st.	2,476	2,487	—	—
	3 4 3	sch.sch.	4,654	4,648	—	—
	4 0 4	st.	4,245	4,243	—	—
	4 4 4	sch.sch.	4,16	4,18	—	—
2	4 4 3	m.st.	4,966	4,947	47° 48'	47° 26'
	2 0 4	m.sch.	4,395	4,42	42 05	42 38
4	$\bar{4}$ 4 3	st.	2,034	2,07	39 29	39 54
	0 0 4	st.	4,520	4,546	27 22	28 25
	4 4 5	sch.	4,47	4,20	24 06	24 40
	4 3 5			4,47		24 40
	2 0 6	sch.	0,978	0,98	46 34	47 36
6	$\bar{2}$ 4 4	sch.	4,46	4,44	43 44	44 27
	0 0 6	sch.	4,04	4,03	27 30	28 25
8	$\bar{4}$ 2 4	m.sch.	4,37	4,40	58 57	59 45
	$\bar{8}$ 3 5	m.sch.	4,184	4,19	47 04	47 44
	$\bar{2}$ 2 6	m.st.	4,025	4,04	39 24	39 54

Tabelle XX (Fortsetzung) und XXI.

Schicht- linien- Index	Indizes krist.	Intensität	d_{hkl} in A.E.		$90^\circ - \varrho$	
			beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
40	$\overline{4} 4 6$	sch.	0,978	0,978	$48^\circ 37'$	$48^\circ 52'$
	$\overline{4} 0 6$	sch.	4,02	4,04	49 59	51 43
— 2	5 4 3	m.sch.	4,35	4,35	42 50	42 —
	6 0 4	m.st.	1,06	1,07	40 44	9 29
— 4	6 0 2	st.st.	4,44	4,44	25 05	25 46
	5 4 4	st.	4,888	4,86	34 59	34 53
— 6	7 4 4	m.st.	4,396	4,38	39 52	39 34
	8 0 2	m.sch.	4,12	4,13	30 39	34 26
— 8	8 0 0	sch.	4,28	4,29	51 56	52 34
	10.0.2	m.sch.	0,93	0,936	35 46	35 44
— 10	40.0.0	sch.sch.	4,046	4,03	52 20	52 34

(444) um $[404]$

0	4 4 4	m.sch.	4,77	4,74	—	—
	2 2 2	m.st.	2,40	2,36	—	—
	3 3 3	m.st.	4,58	4,575	—	—
	2 4 2	m.st.	2,44	2,08	—	—
	4 6 4	m.st.	4,10	4,44	—	—
2	3 4 4	st.	2,79	2,777	$25^\circ 47'$	$25^\circ 48'$
	4 2 2	st.	4,797	4,792	46 34	46 04
	4 4 2	st.	4,635	4,66	45 25	44 48
4	4 2 0	st.	2,446	2,442	49 35	48 44
	5 4 4	sch.	4,847	4,857	35 37	34 53
	6 2 2	sch.	4,408	4,39	25 47	25 48
	5 7 4			4,416		25 51
	6 4 2	sch.	4,33	4,32	23 40	24 02
	6 6 2	m.st.	4,23	4,23	22 05	22 18
	6 8 2	m.st.	4,136	4,13	20 23	20 24
	6 2 0	m.sch.	4,69	4,676	50 47	50 44
6	6 4 0	m.st.	4,575	4,565	46 44	46 18
	7 5 4	sch.	4,26	4,26	35 45	35 35
	8 4 2	sch.	4,077	4,08	30 08	29 59
	8 6 2	sch.	4,036	4,02	28 46	28 07
	8 6 0	st.	4,447	4,449	45 32	45 —
8	8 6 0	st.	4,447	4,449	45 32	45 —
10	8 4 2	m.st.	4,215	4,20	67 23	67 45
— 2	0 2 2	st.st.	2,867	2,863	26 23	26 09
	4 3 3	sch.	4,855	4,83	45 36	46 22
	2 4 4	m.st.	4,33	4,33	44 47	44 49
	2 6 4	sch.	4,246	4,24	40 38	44 —
	2 8 4	sch.	4,44	4,437	9 36	40 04

Tabelle XXI (Fortsetzung) und XXII.

Schicht- linien- Index	Indizes krist.	Intensität	d_{hkl} in A.E.		$90^\circ - \varphi$	
			beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
— 4	$\bar{2} \ 2 \ 2$	st.	2,67	2,67	$56^\circ 34'$	$55^\circ 20'$
	$\bar{4} \ 4 \ 3$	sch.	2,06	2,08	39 35	39 54
	0 6 4	st.	4,32	4,32	24 02	23 57
— 6	$\bar{3} \ 3 \ 3$	m.st.	4,78	4,82	55 56	57 44
	$\bar{2} \ 4 \ 4$	st.	4,435	4,484	44 22	44 27
— 8	$\bar{5} \ 3 \ 3$	m.sch.	4,53	4,516	68 58	68 47
	$\bar{4} \ 4 \ 4$	m.sch.	4,337	4,386	55 49	55 20
	$\bar{4} \ 6 \ 4$	m.st.	4,246	4,243	50 02	49 55
(110) um [110]						
0	2 $\bar{2}$ 0	st.st.	4,26	4,264	—	—
	4 $\bar{4}$ 0	m.st.	2,44	2,43	—	—
	6 $\bar{6}$ 0	sch.	4,42	4,42	—	—
	8 $\bar{8}$ 0	sch.	4,065	4,066	—	—
— 2	2 $\bar{4}$ 0	st.st.	3,06	3,05	$49^\circ 46'$	$49^\circ 23'$
	4 $\bar{6}$ 0	st.st.	4,84	4,805	44 34	44 48
	6 $\bar{8}$ 0	st.	4,27	4,27	8 40	7 57
— 4	4 $\bar{8}$ 0	st.	4,53	4,527	49 44	49 22
	6. $\bar{4}0$. 0	st.	4,439	4,437	44 37	44 48
— 8	$\bar{7} \ 7 \ 4$	sch.	4,994	2,03	63 58	64 54
	4 $\bar{9}$ 4	sch.	4,607	4,595	46 05	43 52
— 10	$\bar{7} \ 9 \ 4$	m.st.	4,64	4,648	63 48	64 29
	4. $\bar{44}$. 4	m.st.	4,34	4,328	47 05	46 08
	2. $\bar{72}$. 2	sch.	4,434	4,426	39 34	37 42
— 12	2. $\bar{44}$. 2	m.sch.	4,005	0,992	44 53	40 48
2	4 $\bar{2}$ 0	st.	2,43	2,44	44 56	45 23
	6 $\bar{4}$ 0	m.st.	4,565	4,565	9 50	9 48
	8 $\bar{6}$ 0	st.	4,449	4,449	7 20	7 40
4	4 0 0	m.st.	2,566	2,579	33 50	34 05
	6 $\bar{2}$ 0	st.	4,68	4,676	20 38	24 22
	8 $\bar{4}$ 0	sch.	4,22	4,22	45 29	45 23
6	4 2 0	st.	2,42	2,44	51 54	52 44
	8 $\bar{2}$ 0	sch.	4,26	4,27	24 43	24 29
	10. $\bar{4}$. 0	m.sch.	0,994	0,995	48 22	48 56
8	6 2 0	st.	4,656	4,677	45 59	46 46
	8 0 0	sch.	4,275	4,290	33 54	34 05
	10. $\bar{2}$. 0	sch.	4,048	4,02	25 56	26 22
10	6 4 0	sch.	4,54	4,565	57 50	58 46
	8 2 0	m.sch.	4,26	4,27	42 55	43 44
	10. $\bar{2}$. 0	sch.	4,04	4,02	40 52	44 47

Tabelle XXIII.

Schicht- linien- Index	Indizes krist.	Intensität	d_{hkl} in A. E.		$90^\circ - \varphi$	
			beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet

(100) um [011]

0	4 0 0	st.	2,57	2,58	—	—
	6 0 0	sch.sch.	1,71	1,72	—	—
	8 0 0	sch.	1,286	1,286	—	—
2	4 2 0	st.	2,43	2,44	17° 48'	17° 20'
	6 2 0	st.	1,675	1,676	12 36	11 48
	8 2 0	sch.	1,27	1,27	9 36	8 56
	10.2.0	m.st.	1,028	1,02	7 30	7 40
4	6 4 0	m.sch.	1,56	1,566	23 44	22 28
	8 4 0	sch.	1,22	1,22	17 23	17 20
	10.4.0	m.st.	0,997	0,995	14 28	14 44
6	6 6 0	sch.	1,418	1,42	32 58	31 24
	8 6 0	st.	1,15	1,149	25 53	24 52
	9 7 7	sch.sch.	1,07	1,03	23 46	21 59
8	6 8 0	st.	1,28	1,27	39 39	38 25
	8 8 0	m.st.	1,07	1,066	32 19	31 21
10	6.10.0	st.st.	1,14	1,136	45 24	43 55
12	4.12.0	st.	1,13	1,13	58 33	56 07
— 2	4 2 0	st.	2,43	2,44	17	17 20
	6 0 2	st.	1,64	1,61	12 01	12 21
	8 0 2	sch.	1,27	1,26	8 56	8 52
	10.0.2	sch.	1,03	1,03	7 03	7 12
— 4	6 2 2	m.sch.	1,55	1,577	23 32	22 39
	8 2 2	sch.	1,21	1,24	17 28	17 42
	10.2.2	m.st.	0,995	1,010	14 17	14 24
— 6	3 5 7	st.st.	2,18	2,21	50 51	53 50
	8 4 2	st.st.	1,15	1,19	25 07	26
	9 5 7	m.st.	1,08	1,08	22 53	23 22
— 8	7 5 3	sch.	1,17	1,19	35 51	35 38
	9 5 3	sch.	1,03	1,01	29 34	29 39
— 10	5 7 3	st.	1,31	1,28	52 16	51 21
	7 7 3	m.st.	1,13	1,11	43 22	42 48
	9 7 3	sch.	0,968	0,963	35 25	35 59
— 12	9 9 3	m.st.	0,906	0,906	41 28	41 34

Tabelle XXIV.

Schicht- linien- Index	Indizes krist.	Intensität	d_{hkl} in A.E.		$90^\circ - \varrho$	
			beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
(104) um $[4\bar{1}\bar{1}]$						
0	2 0 2	st.st.	2,47	2,487	—	—
	4 0 4	st.	4,24	4,24	—	—
2	4 2 4	st.	4,225	4,227	$7^\circ 44'$	$7^\circ 04'$
4	4 2 2	st.	4,78	4,79	24 44	24 03
	6 2 4	m.st.	4,04	4,06	42 26	42 45
	8 0 4	sch.	0,928	0,922	40 45	40 39
5	8 3 4	sch.	2,456	2,465	39 30	38 08
	7 4 8	sch.sch.	4,15	4,12	47 52	46 44
6	4 4 2	st.st.	4,66	4,658	30 13	29 54
	8 2 4	sch.	0,920	0,916	47 07	45 58
	7 3 8	sch.sch.	4,10	4,09	22 47	22 32
8	6 4 2	sch.sch.	4,39	4,32	34 47	32 04
10	6 6 2	st.st.	4,235	4,232	38 29	38 08
	8 4 2	sch.	4,08	4,08	38 06	32 50
12	6 6 0	sch.	4,446	4,42	59 01	58 43
	8 6 2	sch.sch.	4,035	4,02	38 36	37 50
16	8 8 0	st.st.	4,07	4,065	53 53	58 43
2	4 $\bar{2}$ 4	st.	4,224	4,227	6 36	7 04
-3	4 $\bar{1}$ 3	m.st.	4,93	4,947	47 —	47 01
-4	0 $\bar{2}$ 2	st.st.	2,82	2,86	35 03	35 04
	2 $\bar{2}$ 4	m.st.	4,385	4,397	46 08	46 46
-5	3 $\bar{5}$ 3	sch.	4,476	4,455	23 44	24 22
-6	0 $\bar{4}$ 2	sch.	2,36	2,39	45 37	46 03
	2 $\bar{4}$ 4	st.	4,32	4,33	28 27	28 35
-9	4 $\bar{7}$ 8	sch.	4,456	4,455	44 34	40 53
-10	0 $\bar{6}$ 4	st.	4,305	4,319	44 02	44 24
-12	$\bar{2}$ $\bar{8}$ 2	sch.	4,57	4,59	74 45	72 55
	0 $\bar{8}$ 4	st.	4,184	4,198	46 58	46 03
	2 $\bar{8}$ 6	sch.	0,87	0,87	34 05	34 36
-16	0. $\bar{7}$ $\bar{2}$. 4	st.	0,968	0,978	54 38	54 37

Literatur.

1. E. Hjalmar, Z. Phys. **1**, 444. 1920.
2. Vgl. P. Groth, Chem. Krist. II. Tl. 1908.
3. F. Rinne, Ber. Sächs. Akad. d. Wiss. math.-phys. Kl. **67**, 1915; **68**. 1916.
4. E. Schiebold, Fortschr. d. Min., Krist. usw. **11**. 1927.
5. P. Groth, Entwicklungsgeschichte der Mineralogischen Wissenschaften. Springer, Berlin. 1926.
6. E. Schiebold, Über eine neue Herleitung und Nomenklatur der 230 kristallographischen Raumgruppen. Abh. Sächs. Akad. d. W. math.-phys. Kl. **40**, Nr. 5 Leipzig 1929.
7. P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1919.
8. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. (A) 1924, 405.
9. H. Hentschel u. F. Rinne, Ber. Sächs. Akad. d. W. math.-phys. Kl. **79**, Leipzig 1927.
10. J. A. Wasastjerna, Soc. Fenn. Comm. II. **26**.
11. P. P. Ewald, Phys. Z. **26**, 29. 1925.
12. W. L. Bragg u. J. West, Z. Krist. **69**, 118. 1928.
13. H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Leipzig 1926.
14. H. Ott, Strukturbestimmung mit Röntgeninterferenzen. Handb. d. Experimentalphysik, **7**, 2. Teil. Leipzig 1928.
15. C. G. Darwin, Phil. Mag. **28**, 315. 1914.
16. A. H. Compton, Phys. Rev. **9**, 29, 1927. **10**, 95. 1927.
17. P. Debye u. P. Scherrer, Phys. Z. **19**, 474. 1918.
18. W. L. Bragg, L'intensité de Reflexion des Rayons X.
19. W. L. Bragg, James u. Bosanquet, Phil. Mag. **44**, 433. 1922.
20. R. Hartree, Phil. Mag. (6) **50**, 289. 1925.
21. W. Taylor and Boyer, Mem. Manch. Phil. Soc. **72**, 125. 1927—28.
22. E. Hjalmar, Z. Phys. **15**, 65. 1923.
23. Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. Phys. **50**, 283. 1916.
24. Askaniy, Ann. Phys. **1**, 42, 1900.
25. J. Koch, Ann. Phys. **7**. 1905, vgl. Z. Krist. **49** u. in lit. **22**.
26. Randall in Astroph. J. **34**. 1911.
27. Claassen, Proc. Phys. Soc. **38**, 5, 482. 1926.
28. Vgl. E. Schiebold, Die Verwendung der Lauediagramme zur Bestimmung der Struktur des Kalkspates, Ber. Sächs. Ges. **36**. Leipzig 1919.
29. R. W. James, West u. Bradley, Am. Chem. Soc. **24**, 273. 1927.
30. M. Born, Atomtheorie d. fest. Zustand., Enzykl. d. math. Wiss. **5**, 25.
31. Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. Phys. **50**, 339, 1916.
32. J. G. Hüttig, Fortschr. d. Chemie **18**, 4. Heft. 1924.

Eingegangen den 9. Mai 1929.

XXI. Galenit-Durchkreuzungszwilling von Ratibořice in Böhmen.

Von

V. Rosický in Brno (ŘČS).

(Mit 2 Textfiguren.)

An einer Galenitdruse von Ratibořice in Böhmen, wo ehemals eine Silbergrube im Betriebe war, habe ich einen sehr interessanten und vollkommen ausgebildeten Durchkreuzungszwilling zweier Galenitkubooktaeder gefunden. Der Zwilling, welchen die Fig. 4 möglichst naturgetreu veranschaulicht, ist etwa 4 cm groß. Die sich durchwachsenden Individuen sind vom Oktaeder und Hexaeder begrenzt. Die Oktaederflächen sind zwar glänzend, jedoch größtenteils uneben, so daß sie mehrere, wenn auch lichtstarke, Signale liefern. Demgegenüber sind die Würfel Flächen,

bis auf einzelne Ausnahmefälle, nicht nur glänzend, sondern auch vollkommen eben, so daß sie einfache und gute Signale aufweisen, nach denen man die Kristallgruppe gut orientieren und die gegenseitige Lage der einzelnen Kristalle sicher definieren kann.

Beide sich durchwachsende Individuen haben eine Würfel Fläche gemeinsam; sie wurde beim Messen an Goldschmidts zweikreisigem Goniometer in Pol gestellt.

Die zusammenfallenden Würfel Flächen sind vollkommen eben und glatt und reflektieren vortrefflich; ihre Koinzidenz ist eine absolute, sie liefern einen einzigen, scharfen und lichtstarken Reflex. Auch wenn man die eine oder die andere der beiden Hexaederflächen abschattet, ändert sich der Reflex nicht im mindesten. In der Fig. 4 sind die zusammenfallenden Hexaederflächen nach oben gerichtet.

Die beiden Individuen sind so gegeneinander orientiert, daß die Achsenzonen¹⁾ des einen Kristallindividuums in die nächste Nachbarschaft der

1) Dieselben spannen sich zwischen der in Pol gestellten Hexaederfläche und den vertikalen Hexaederflächen,

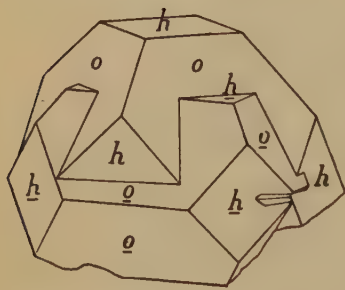


Fig. 4.

Diagonalzonen¹⁾ des anderen fallen. Die Fig. 2 stellt die gnomonische Projektion des Galenitzwillings dar; sie zeigt uns, daß die Oktaederflächen des einen Individuums fast genau in die Achsenzonen des anderen fallen. Die Position der vertikalen Würfelflächen des einen Individuums ist gegenüber den analogen Flächen des anderen um $46^{\circ}47'$ um die Vertikalachse gedreht (Mittelwert einzelner Messungen an den Würfel- sowie Oktaederflächen). Die Ablenkung der Achsenzonen des einen Kri-

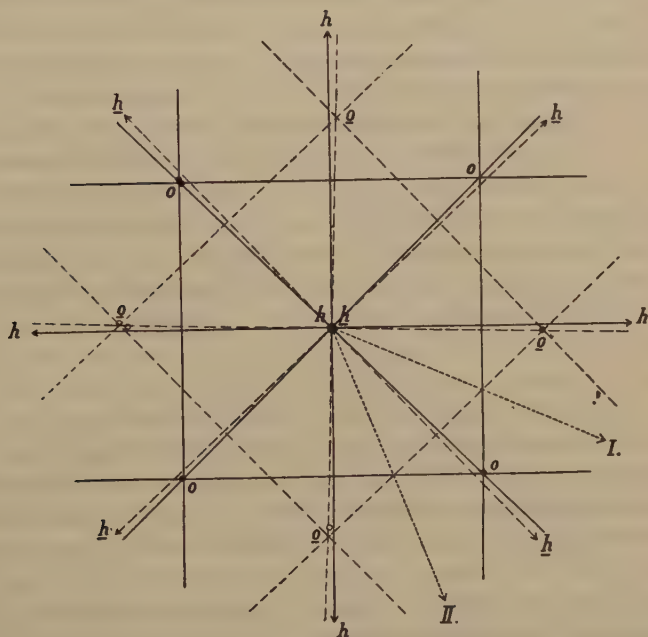


Fig. 2.

stalles von den Diagonalzonen des anderen beträgt also $4^{\circ}47'$. Eine Diskussion des Gesetzes ermöglicht die gegenseitige Position beider Galenitkristalle wie folgt zu definieren:

Die Zwillingssebene ist die Fläche eines Tetrakishexaeders, deren $\varphi = 23^{\circ}23\frac{1}{2}'$ (I.) bzw. $24^{\circ}36\frac{1}{2}'$ (II.); die entsprechenden Zwillingsachsen stehen senkrecht zu diesen Flächen. Die Positionen der Flächen, welche als Zwillingssebenen fungieren, führen zu den Symbolen:

Beim Zwillingsgesetz Nr. I ($\varphi = 23^{\circ}23\frac{1}{2}'$) ist $pq = \frac{3}{4}\infty = \{370\}$ (d. h. $p/q = 0,4326$).

1) Diese spannen sich zwischen der in Pol gestellten Hexaederfläche und den Oktaederflächen.

Beim Zwillingsgesetz Nr. II ($\varphi = 21^\circ 36\frac{1}{2}'$) ist $pq = \frac{2}{3} \infty = \{250\}$ (d. h. $p/q = 0,3964$).

Beide Zwillingsgesetze führen zu der gleichen Orientierung der Kristallindividuen.

Die Berechnung der Positionen φ ergibt für diese beiden Zwillingsebenen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{für } \frac{2}{3} \infty \dots \varphi_1 = 23^\circ 42' \\ \text{,, } \frac{2}{5} \infty \dots \varphi_2 = 24^\circ 48' \end{array} \right\} \text{ Dabei gilt allerdings: } \varphi_1 + \varphi_2 = 45^\circ.$$

Die gnomonische Projektion des Zwillinges (Fig. 2) zeigt deutlich den Grund dieser ideal ausgebildeten Durchwachsung beider Galenitkristalle, nämlich die fast vollkommene Koinzidenz der beiden wichtigsten Zonen des regulären Systemes, der Achsenzonen und Diagonalzonen.

Die Verknüpfung der Partikel beider Kristalle wäre natürlich noch enger, und das Gleichgewicht noch ausgeprägter, wenn die beiden Zonen einander genau parallel wären, wenn also bei vollkommener Koinzidenz einer horizontalen Würfel Fläche die vertikalen Würfelebenen des einen Individuums mit den (vertikalen) Dodekaederebenen des anderen zusammenfielen. Dabei wäre die Zwillingsebene eine Tetrakishexaederfläche mit $\varphi = 22^\circ 30'$. Dieser Winkel führt aber zum Werte

$$\frac{p}{q} = 0,444,$$

welcher irrational ist. Eine Berechnung der Näherungsbrüche, die diesem Werte am nächsten liegen, ergibt, daß sich unter ihnen auch der Bruch $\frac{2}{5}$ befindet, nämlich der Wert, den wir auch für unser Gesetz auf Grund der gemessenen Positionen berechnet haben ($\varphi = 24^\circ 36'$ gem., $24^\circ 48'$ ber.). Näherungsbrüche des irrationalen Wertes $0,444 \dots$ sind: $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{5}$, $\frac{5}{11}$, $\frac{12}{27}$, $\frac{17}{39}$.

Dieser Wert, $\frac{2}{5}$, gehört in die IV. Normalbreite nach dem Goldschmidtschen Komplikationsgesetz. Der nächste Näherungsbruch des Wertes $0,444 \dots$ ist $\frac{5}{11}$, welcher der VI. Komplikationsreihe angehört. Ihm entspricht der Positionswinkel $\varphi = 22^\circ 37'$. In unserem Falle hat sich also die Verknüpfung beider Kristalle nach der Zwillingsebene verwirklicht, welche dem idealen Falle (der genauen Koinzidenz der Achsen- und Diagonalzonen) am besten Genüge tut und dabei der noch in den Formenreihen üblichen und oft vorkommenden IV. Komplikationsreihe angehört.

Eine noch engere Annäherung an den idealen Fall der vollkommenen Koinzidenz der beiden wichtigsten Zonen würde eine Verzwillingung nach der Fläche $\frac{5}{12} \infty$ verlangen, welche jedoch einer zu hohen und nicht häufig vorkommenden Komplikationsreihe (VI.) angehört; aus diesem Grunde hat sich die Orientierung der Kristalle nach dieser Fläche nicht verwirklicht.

Wir können aus dem beschriebenen Falle des Galenitdurchkreuzungszwillings folgende Schlüsse ziehen:

1. Der Hauptgrund der Zwillingbildung liegt in einer vollkommenen oder angenäherten Koinzidenz der wichtigen Richtungen der Ebenen beider verzwilligten Individuen.

2. Bei der angenäherten Koinzidenz (wenn eine genaue nicht möglich ist, wie in unserem Falle) fungiert als Zwillingsebene diejenige Kristallfläche, deren Symbol dem idealen (irrationalen) Werte am nächsten liegt, und die dabei einer nicht allzu hohen Komplikationsreihe angehört.

Auffallend ist bei dem beschriebenen Gesetze, daß es nur ausnahmsweise auftritt. Es bleibt weiteren Beobachtungen vorbehalten, zu entscheiden, ob das Gesetz häufiger am Galenit vorkommt, wenn auch nicht immer in einer so vollkommenen Ausbildung, wie es am Galenit von Ratibořice der Fall ist.

Die Zwillingsverwachsungen am Galenit nach der Oktaederfläche (Kontakt- sowie Durchkreuzungszwillinge) haben beschrieben: W. Haidinger, Beck, A. Sadebeck¹⁾, P. Groth²⁾, W. J. Lewis³⁾, A. Lacroix⁴⁾, V. Dürrfeld⁵⁾. Außerdem wurden auch noch seltenere, teilweise lamellare Zwillingsverwachsungen am Galenit sichergestellt. So beschreibt A. Sadebeck (l. c.) auch noch Zwillinglamellen nach {441}, welche später auch O. Mügge⁶⁾ gefunden hat. Ferner hat V. Zepharovich⁷⁾ an den Kristallen von Habach in Salzburg Zwillinglamellen nach {311} beschrieben: nach demselben Gesetze erwähnt auch G. v. Rath⁸⁾ einen Kontaktszwilling von Hesselbach in Westfalen. W. Cross⁹⁾ führt an den Galenitkristallen von Idaho lamellare Verzwilligungen nach {331} und {111} an. In seiner Arbeit über die Gleitflächen des Bleiglanzes konnte H. Seifert¹⁰⁾ die Verwachsungen nach {441} bestätigen, einem Gesetz, das am häufigsten auftritt, und auch nach {113}. Sehr wahrscheinlich ist außerdem die Verwachsung nach {332} und vielleicht auch nach {771}. Demgegenüber scheint die Verwachsung nach {331} nicht typisch zu sein. H. Buttgenbach¹¹⁾ beschrieb eine Galenitgruppe vom Massive de Slate in Tunis, deren Kristalle nur vom Hexaeder begrenzt sind. Zwei Individuen sind nach dem Spinellgesetz verwachsen; das dritte Individuum ist dem einen gegenüber so orientiert, daß die Hexaederfläche des einen Individuums (3.) fast in die Achsenzone des anderen (2.) fällt. Diese Verwachsung wurde auch an einer anderen Gruppe gefunden. Ähnliche Regelmäßigkeiten, wie

1) Z. geol. Ges. 1874, 634. 2) Die Mineraliensammlung der Universität Straßburg, 1878, 47. 3) Nach V. Goldschmidts Atlas der Kristallf., I. Text, 205. 4) Mineralogie de France etc. 2, 505. 5) Z. Krist. 47, 375. 6) Ref. Z. Krist. 19, 312. 7) Z. Krist. I. 455. 8) Ref. Z. Krist. 4, 428. 9) Ref. Z. Krist. 17, 417. 10) N. J. Min. B.-B. 57, 665—742. 11) Bl. Soc. Min. 43, 44. 1920.

wir sie durch die Diskussion des Gesetzes von Ratibořice gefunden haben, können wir auch für andere Zwillingsgesetze des Galenites feststellen. So finden wir z. B. beim Gesetze von V. Zepharovich eine nahe Koinzidenz wichtigster Ebenen (der Oktaederfläche des einen mit der Würfelfläche des anderen), sowie eine Deckung einzelner Zonen beider Individuen; diese parallele bzw. hypoparallele Verknüpfung der Flächen und Zonen begründet die Zwillingsbildung nach der Ikositetraederfläche {344} ebenso gut wie in unserem Falle die Orientierung der Individuen des Galenit-zwillinges von Ratibořice.

Brno, Mai 1929.

Mineralogisches und petrographisches Institut der Universität Masaryk.

Eingegangen den 6. Juni 1929.

XXII. Über den Kristallbau der Pikrinsäure.

Von

M. A. Bredig und H. Möller.

Mitteilung aus der Röntgenabteilung des Institutes für Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Die Bestimmung des elementaren Parallelepipeds im Raumgitter der Pikrinsäure ist bereits mit Hilfe von Schichtlinienaufnahmen von A. Gerstäcker¹⁾ durchgeführt worden. Auf eine Bestimmung des Translationsgitters und der Raumgruppe wurde von Gerstäcker verzichtet, da die Schichtlinienaufnahmen wegen zu dichter Belegung der Schichtlinien mit Interferenzpunkten keine eindeutige Indizierung gestatteten. Nachdem nunmehr ein Röntgengoniometer nach Weissenberg-Böhm²⁾ zur Verfügung stand, haben wir die Kristallbaubestimmung der Pikrinsäure mit Hilfe dieses Instrumentes bis zur Bestimmung der Raumgruppe fortgeführt.

I. Gang der Untersuchung.

1. Physikalische Eigenschaften.

Schmelzpunkt: 421° – $422,5^{\circ}$.

Spez. Gew.: $s = 1,771$ (Goßner³⁾).

Symmetrieklasse: Rhombisch-pyramidal C_{2v} , Polarität der c -Achse bewiesen durch starke polare Pyroelektrizität (Brugnatelli³⁾).

Achsenverhältnis: $a:b:c = 0,9694:1:1,0145$ (Peruzzi³⁾).

Habitus des Wachstums: Wir verwendeten bei den Röntgenaufnahmen Kristalle, die bei Zimmertemperatur aus Alkohol erhalten waren. Es waren nach der c -Achse langgestreckte, scheinbar bipyramidale dünne Tafeln (Tafelebene (010)) der Kombination von $b\{010\}$, $n\{210\}$, $o\{111\}$ und $\omega\{11\bar{1}\}$. Die goniometrische Vermessung ergab für die Winkel bis auf wenige Minuten Übereinstimmung mit den bei Groth l. c. angegebenen Winkelwerten von Peruzzi.

2. Röntgeninterferenzversuche.

a) Elementares Parallelepiped. Die Kantenlängen des elementaren Parallelepipeds wurden von Gerstäcker l. c. mit Hilfe von Schichtlinienaufnahmen zu

4) A. Gerstäcker, Beiträge zur röntgenographischen Strukturbestimmung. Diss. Karlsruhe 1926, S. 42. 2) K. Weissenberg, Z. Phys. **23**, 229. 1924. — J. Böhm, Z. Phys. **30**, 557. 1926. 3) P. Groth, Chemische Kristallographie **4**, 446, Leipzig 1917.

$$a = 9,25 \text{ \AA.E.}$$

$$b = 19,08 \text{ \AA.E.}$$

$$c = 9,68 \text{ \AA.E.}^1)$$

bestimmt²⁾. Es ergab sich daraus der Inhalt des elementaren Parallel-epipeds zu 8 Formelgewichten $C_6H_3N_3O_7$.

b) Bestimmung der Raumgruppe. Das Studium der Auslöschungsgesetze zur Ermittlung der Raumgruppe führten wir wegen der eindeutigen Indizierbarkeit mit Hilfe des Weissenbergschen Röntgengoniometers durch (vgl. Tabelle 4—10).

Für die Aufnahmen benutzten wir eine Hadding-Röhre mit Kupfer-Antikathode, die bei etwa 45 kV Spannung und 17/18 mA Stromstärke betrieben wurde. Die Belichtungsdauer für eine Röntgengoniometeraufnahme betrug unter diesen Verhältnissen etwa 8 Stunden.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die bei den einzelnen Aufnahmen in die Drehachse eingestellten Kristallkanten, die Schichtlinienausblendungen und die beobachteten Auslöschungen. Es ergibt sich aus der Zusammenfassung der auf den einzelnen Aufnahmen beobachteten Auslöschungen, daß die Interferenzen ($h0l$) mit ungeradem Index h und die Interferenzen ($0kl$) mit ungeradem Index l nicht auftreten. Da jede der beiden Auslöschungsbedingungen an einer sehr großen Zahl von Netzebenen geprüft und bestätigt ist (vgl. Tabelle 6—10), dürfen wir beide Auslöschungsbedingungen als gesetzmäßig bezeichnen. Es zeigt sich hier

Drehachse	Schichtlinie	beobachtbare Interferenzflecken	beobachtete Auslöschungen
[001]	0	($h k 0$)	($h 0 0$) für h ungerade
[010]	0	($h 0 l$)	{ ($h 0 l$) für h ungerade ($0 0 l$) für l ungerade
[100]	0	($0 k l$)	($0 k l$) für l ungerade
[100]	1	($1 k l$)	($1 0 l$)
[100]	2	($2 k l$)	keine

Zusammenfassung der Auslöschungen: Ausgelöscht ist

1. ($h 0 l$) für h ungerade,

2. ($0 k l$) für l ungerade.

1) Die von Gerstäcker angegebenen Zahlenwerte sind mit kleinen Rechenfehlern behaftet. Wir teilen hier die richtig berechneten Werte mit. 2) Das röntgenographische Achsenverhältnis ergibt sich demnach zu $a:b:c = \frac{0,9691}{2} : 4 : \frac{1,0145}{2} = 0,4846 : 1 : 0,5073$. Unsere Indizierung bezieht sich im folgenden auf dieses Achsenverhältnis. Die Transformation der Indizes erfolgt nach der Gleichung:

$$(h k l)_{\text{neu}} = (h 2 k l)_{\text{alt.}}$$

wieder der große Vorteil des Röntgengoniometers, das mit einem Schlage eine eindeutige Übersicht über eine große Schar von Interferenzen liefert und damit die Prüfung auf die Gesetzmäßigkeit einer Auslöschungsbedingung außerordentlich einfach gestaltet.

Für die endgültige Formulierung der Auslöschungsgesetze berücksichtigen wir noch, daß in der Symmetrieklasse C_{2v} der Pikrinsäure bei der Wahl der Koordinationsachsen die Vertauschung von a - und b -Achse möglich ist, so daß sich je nach der Wahl der Achsen zwei verschiedene Formulierungen für die Auslöschungsgesetze ergeben, die beide gesondert diskutiert werden müssen.

Formulierung 1. Ausgelöscht ist $(h0l)$ für h ungerade,
 $(0kl)$ für l ungerade.

Dieses Auslöschungsgesetz wird von der Raumgruppe C_{2v}^5 gefordert.

Formulierung 2. Ausgelöscht ist $(0kl)$ für k ungerade,
 $(h0l)$ für l ungerade.

Dieses Auslöschungsgesetz wird von keiner Raumgruppe gefordert.

Damit ist also die Raumgruppe der Pikrinsäure eindeutig¹⁾ bestimmt zu C_{2v}^5 ; das Translationsgitter ist das einfach-primitive rhombische Gitter Γ_0 .

c) Intensitäten der Interferenzen. Die Schwärzungen der Interferenzflecken auf den Röntgengoniometeraufnahmen wurden nach Schätzung mit dem Auge in eine 10stufige Skala eingereiht. Die beobachteten Intensitätsstufen sind mit römischen Ziffern in den Tabellen 6—10 bezeichnet. Auf ein und demselben Film sind alle Intensitäten ohne weiteres miteinander vergleichbar (die Reflexionen an kristallographisch gleichwertigen Flächen, die auf dem Film im allgemeinen mit der Zähligkeit 4 auftreten, zeigen stets gleiche Schwärzung), da bei den leichten Atomen der Pikrinsäure die Absorption an den Ecken und Kanten des Kristalls für die verwendete Kupfer-K-Strahlung noch nicht störend bemerkbar wird. Für die verschiedenen Aufnahmen suchten wir durch möglichst gleiche Belichtung ebenfalls Vergleichbarkeit der Intensitäten zu erreichen; es gelang dies auch so gut, daß die noch vorhandenen geringen Unterschiede in der Belichtung mit Hilfe solcher Gruppen von Interferenzen

1) Wenn wir bei der Raumgruppendifkussion nur solche Raumgruppen als unmöglich ausschließen, welche Auslöschung für bei uns auftretende Interferenzen verlangen, so bleiben als möglich die Raumgruppen C_{2v}^1 , C_{2v}^2 , C_{2v}^4 , C_{2v}^5 übrig. Bei der sehr großen Zahl von Flächen, an denen wir die Gesetzmäßigkeit der Auslöschungen geprüft haben, erscheint jedoch die Auswahl der Raumgruppe C_{2v}^5 auf Grund ihres mit dem von uns gefundenen genau übereinstimmenden Auslöschungsgesetzes durchaus gerechtfertigt.

leicht korrigiert werden konnten, die mehreren Aufnahmen gemeinsam sind. Die Intensitätsangaben der Tabellen 6—10 sind so aufeinander bezogen und demnach alle mit einander vergleichbar.

d) Diskussion des Kristallbaues. Auf eine Bestimmung der Atomlagen aus den Intensitäten der Interferenzen wurde wegen zu großer Zahl der zu bestimmenden Parameter verzichtet.

Bei der Diskussion des Kristallbaues dürfen wir davon ausgehen, daß das Molekül $C_6H_2(NO_2)_3OH$ im Kristall nicht dissoziiert ist. Es liegt also ein Molekülgitter vor, dessen Mikrobausteine alle gleich sind und die ein oder mehrere Formelgewichte $C_6H_3N_3O_7$ enthalten. Da in der Raumgruppe C_{2v}^5 an Symmetrieelementen nur Schraubenachsen und Gleitspiegelebenen vorkommen, muß der Mikrobaustein unsymmetrisch sein. Die kleinste Translationszelle enthält vier Mikrobausteine ($4C_1$)¹⁾. Da wir andererseits für die kleinste Translationszelle einen Inhalt von acht Formelgewichten $C_6H_3N_3O_7$ gefunden haben, muß der Mikrobaustein zwei Formelgewichte enthalten. Es sind also im Kristall zwei Moleküle Pikrinsäure zu einem Bimolekül assoziiert, das den Baustein des Kristalls darstellt.

Nach der Theorie des Kristallbaues gibt es für den Zusammentritt mehrerer »Avogadroscher Moleküle« zu einem Kristallbaustein zwei Möglichkeiten für die resultierende Symmetrie derselben²⁾: einmal kann sie durch die Zahl der zusammentretenden Moleküle bedingt sein, andererseits kann es aber auch vorkommen, daß ein Molekül eine zentrale Stellung einnimmt und andere Moleküle in seiner Eigensymmetrie entsprechender Weise anlagert. Es ist bemerkenswert, daß die Pikrinsäure zu den letzteren Fällen gehört, von denen bisher nur wenige bekannt sind³⁾. Denn auch hier lagert sich ja mit einem durch Verdrückung unsymmetrisch gewordenen Molekül ein anderes solches, aber ungleichwertiges Molekül zu einem Mikrobaustein C_1 zusammen.

Die Verknüpfung der Bausteine zum Gitter ist gekennzeichnet durch zweizählige Schraubenachsen in Richtung der *c*-Achse und durch zwei aufeinander senkrechte Scharen von Gleitspiegelebenen mit den Gleitkomponenten $a/2$ und $c/2$. Es ist im Rahmen der Kristallbautheorie interessant zu konstatieren, daß das Fehlen einer Schraubenachse oder Gleitkomponente in Richtung der *b*-Achse auch am äußeren Kristallhabitus (tafelig: Tafelebene (010)!) seinen Ausdruck findet.

1) K. Weissenberg: Z. Krist. **62**, 43, 53. 1925. — H. Mark: Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. Tab. 32, S. 456. Leipzig 1926.

2) K. Weissenberg: Z. phys. Ch. Abt. A., Habersfestband **139**, 565 ff.

3) Literatur bei A. Reis und W. Schneider: Z. phys. Ch. **137**, 426. 1928.

II. Experimentelle Belege.

Anmerkung zu Tabelle 4—5.

Bei allen Röntgengoniometeraufnahmen stand der Primärstrahl senkrecht zur Drehachse; die Ausblendung der gewünschten Schichtlinie wurde allein durch entsprechende Verschiebung der Schichtlinienblende erreicht.

Auf den Aufnahmen von Äquator-Schichtlinien wurden für eine Reihe von Interferenzpunkten die senkrechten Koordinaten ξ_{hkl} und η_{hkl} vermessen¹⁾. Die Strecken η_{hkl} in Millimetern entsprechen der gleichen Maßzahl in Winkelgraden, während der Bragg'sche Glanzwinkel sich zu $\vartheta_{hkl} = \text{tg } \omega \cdot \xi_{hkl} = 0,834 \cdot \xi_{hkl}$ ergibt. In den Tabellen 4—5 sind beobachtete und berechnete Werte für $\sin \vartheta_{hkl}$ und für die Winkel zwischen kristallographisch gleichwertigen Flächen für eine Reihe von Interferenzpunkten miteinander verglichen²⁾. Im übrigen erfolgte die Indizierung mit Hilfe der Symmetrie des Bildes und der sehr deutlich erkennbaren Kurven, auf denen sich nur ein Index ändert.

Bei den Aufnahmen höherer Schichtlinien verzichteten wir auf die Vermessung der Koordinaten η_{hkl} und damit auf den Vergleich berechneter Kristallflächenwinkel mit beobachteten. In den Tabellen 4 und 5 sind beobachtete und berechnete Werte für $\sin \vartheta_{hkl}$ einander gegenübergestellt.

Tabelle 4.

Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [004]-Äquator.

Interferenz ($h\bar{k}0$)	$\xi_{h\bar{k}0}$ mm	$\sin \vartheta_{h\bar{k}0}$		$\eta_{h\bar{k}0} - \eta_{h\bar{k}0}$ in Graden	
		beob.	berechn.	beob.	berechn.
(020)	5,5	0,0816	0,0808	—	—
(030)	8,0	0,119	0,121	—	—
(040)	10,8	0,160	0,162	—	—
(050)	13,5	0,200	0,202	—	—
(200)	11,8	0,167	0,167	—	—
(400)	22,8	0,333	0,334	—	—
(120)	7,8	0,116	0,116	88,0	88,0
(230)	13,9	0,205	0,206	71,6	72,0
(340)	20,3	0,297	0,298	65,4	65,3
(3420)	36,0	0,510	0,511	142,0	142,0

1) Bezüglich der Bedeutung der Symbole ξ_{hkl} , η_{hkl} und ω , sowie Ableitung des Proportionalitätsfaktors in der Formel für ϑ_{hkl} vgl. A. Gerstäcker, H. Möller, A. Reis: Z. Krist., 66, 372. 1928.

2) Den berechneten Werten $\sin \vartheta_{hkl}$ liegt die quadratische Form

$$\sin^2 \vartheta_{hkl} = 0,00694 \cdot h^2 + 0,00463 \cdot k^2 + 0,00633 \cdot l^2$$

zugrunde, die sich aus den auf Seite 332 angegebenen Werten für a , b , c ergibt.

Tabelle 2.

Vermessung der Röntgenoniometeraufnahme [010]-Äquator.

Interferenz (hkl)	ξ_{h0l} mm	$\sin \vartheta_{h0l}$		$\eta_{h0l} - \eta_{\bar{h}0l}$ in Graden	
		beob.	berechn.	beob.	berechn.
(200)	44,4	0,168	0,167	—	—
(400)	22,8	0,333	0,334	—	—
(600)	35,5	0,500	0,501	—	—
(002)	40,7	0,158	0,159	—	—
(004)	22,0	0,321	0,318	—	—
(006)	33,8	0,481	0,477	—	—
(204)	42,5	0,184	0,185	128,0	127,0
(202)	45,3	0,226	0,234	92,0	92,2
(203)	20,0	0,293	0,294	69,0	69,9
(204)	24,9	0,362	0,360	55,5	55,0
(205)	30,0	0,434	0,432	45,5	45,6
(404)	23,8	0,346	0,342	153,0	153,2
(402)	25,8	0,372	0,370	128,5	129,0
(404)	32,0	0,458	0,461	92,5	92,2
(601)	36,0	0,510	0,507	162,0	162,0
(603)	39,5	0,556	0,555	129,5	129,0

Tabelle 3.

Vermessung der Röntgenoniometeraufnahme [400]-Äquator.

Interferenz ($0kl$)	ξ_{0kl} mm	$\sin \vartheta_{0kl}$		$\eta_{0kl} - \eta_{0\bar{k}l}$ in Graden	
		beob.	berechn.	beob.	berechn.
(020)	5,5	0,0846	0,0808	—	—
(030)	8,3	0,123	0,1212	—	—
(040)	11,2	0,165	0,162	—	—
(050)	13,9	0,205	0,202	—	—
(0 11 0)	31,0	0,444	0,444	—	—
(002)	40,8	0,160	0,159	—	—
(004)	21,8	0,318	0,318	—	—
(006),	33,6	0,478	0,477	—	—
(052)	17,6	0,260	0,257	76,0	76,3
(064)	27,8	0,402	0,400	105,0	105,3
(016)	38,6	0,478	0,478	174,0	170,5

Tabelle 4.

Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [100]-1. Schichtlinie.

Interferenz (hkl)	ξ_{hkl} mm	$\sin \vartheta_{hkl}$	
		beob.	berechn.
(120)	5,5	0,4165	0,4162
(130)	8,2	0,446	0,447
(140)	11,0	0,482	0,482
(1 12 0)	34,2	0,490	0,492
(111)	5,9	0,421	0,422
(121)	7,7	0,444	0,444
(191)	26,0	0,383	0,380
(112)	11,2	0,484	0,484
(115)	28,0	0,410	0,408
(194)	34,5	0,494	0,493

Tabelle 5.

Vermessung der Röntgengoniometeraufnahme [100]-2. Schichtlinie.

Interferenz hkl	ξ_{hkl} mm	$\sin \vartheta_{hkl}$	
		beob.	berechn.
(230)	8,2	0,206	0,206
(240)	11,1	0,232	0,232
(250)	13,9	0,261	0,260
(260)	16,9	0,295	0,294
(201)	5,0	0,183	0,185
(202)	11,2	0,233	0,230
(203)	17,0	0,296	0,291
(204)	23,0	0,367	0,365
(215)	28,2	0,430	0,424
(253)	22,3	0,358	0,354
(262)	20,6	0,337	0,334

Anmerkung zu Tabelle 6—10.

In dem Schema der Intensitäten der Tabellen 6—10 sind einige Interferenzen mit einem Fragezeichen für die Intensität versehen. Es sind das Interferenzen mit sehr kleinem Abbeugungswinkel, die durch die Schlitzblende abgedeckt werden und infolgedessen nicht beobachtet werden können. Interferenzen, die wegen starker Schwächung oder Auslöschung nicht auftreten, sind an den Lücken im Intensitätsschema erkennbar.

Tabelle 6.

Schema der Intensitäten für $(hk0)$ aus der Röntgengoniometeraufnahme $[001]$ -Äquator.

	$0k0$	$1k0$	$2k0$	$3k0$	$4k0$	$5k0$	$6k0$	$7k0$
$h00$	—		200 VII		400 VI		600 III	
$h10$	010 ?		210 VIII	310 I	410 II	510 I		
$h20$	020 IX	120 IV		320 VIII	420 II		620 I	
$h30$	030 VI	130 II	230 X	330 VIII	430 III	530 IV	630 I	
$h40$	040 IX	140 VIII	240 VIII	340 VIII	440 I	540 II	640 I	
$h50$	050 IX	150 IV	250 VII	350 IV	450 III	550 I		
$h60$	060 I	160 IX	260 II		460 II	560 I		
$h70$	070 V	170 VII	270 V	370 III				770 I
$h80$	080 IV	180 IV	280 VI	380 IV				
$h90$	090 IX	190 IV	290 I	390 VI				
$h100$	0100 III	1100 IV						
$h110$	0110 I	1110 I	2110 II					
$h120$	0120 II	1120 IV	2120 IV	3120 I				
$h130$		1130 III						
$h140$			2140 II					

Gesetzmäßige Auslöschungen: $(h00)$ für h ungerade.

Tabelle 7.

Schema der Intensitäten für $(h0l)$ aus der Röntgengoniometeraufnahme $[010]$ -Äquator.

	$00l$	$40l$	$20l$	$80l$	$40l$	$50l$	$60l$
$h00$	—		200 VI		400 VII		600 V
$h04$			204 IX		404 VI		604 II
$h02$	002 VIII		202 IX		402 IV		602 I
$h03$			203 II				603 II
$h04$	004 VIII		204 II		404 IV		
$h05$			205 III		405 II		
$h06$	006 VII						
$h07$							

Gesetzmäßige Auslöschungen: $(h0l)$ für h ungerade, $(00l)$ für l ungerade.

Tabelle 8.

Schema der Intensitäten für $(0kl)$ aus der Röntgengoniometeraufnahme
[400]-Äquator.

	0k0	0k1	0k2	0k3	0k4	0k5	0k6	0k7	0k8	0k9	0k10
00l	—		002 VIII		004 VIII		006 VII		008 II		0010 I
01l	010 ?		012 VIII		014 VI		016 IV				0110 I
02l	020 IX		022 VII		024 VIII		026 I		028 I		
03l	030 VI		032 X		034 VI		036 III		038 II		
04l	040 IX		042 VIII		044 III		046 II		048 IV		0410 I
05l	050 IX		052 IX		054 III		056 IV		058 III		0510 II
06l	060 I		062 VIII		064 V		066 I		068 IV		0610 II
07l	070 V		072 VI		074 V		076 I		078 II		0710 I
08l	080 IV		082 VI		084 VII		086 II		088 II		0810 I
09l	090 IX		092 I		094 V		096 II				
010l	0400 III		0402 V		0404 II		0406 I		0408 I		
011l	0410 I		0412 III		0414 I		0416 II				
012l	0420 II		0422 I		0424 I		0426 I				
013l	0430 I		0432 I		0434 II		0436 II				
044l					0444 I		0446 II				
045l	0450 I		0452 I		0454 I						
046l			0462 I								
047l			0472 III		0474 I		0476 I				
048l			0482 III		0484 II						
049l			0492 II		0494 I						
020l	0200 I		0202 I		0204 I						
021l	0210 I		0212 II								
022l	0220 II										

Gesetzmäßige Auslöschungen: $(0kl)$ für l ungerade.

Tabelle 9.

Schema der Intensitäten für (1kl) aus der Röntgengoniometeraufnahme [100]-1. Schichtlinie.

	4k0	4k1	4k2	4k3	4k4	4k5	4k6	4k7	4k8	4k9
40l	—									
41l	440 ?	444 IV	442 VII	443 IV	444 III	445 VII				
42l	420 IV	421 IX	422 VII	423 IV	424 I	425 III	426 III	427 II	428 II	
43l	430 II	431 VIII	432 VIII	433 IV	434 VII	435 VII	436 I		438 I	
44l	440 VIII	441 VIII	442 III	443 VII	444 II	445 I	446 I	447 I	448 I	449 II
45l	450 IV	451 IV	452 IX	453 IV	454 V	455 III	456 II			459 II
46l	460 IX	461 II	462 VI	463 III	464 IV		466 II			
47l	470 VII	471 I	472 V		474 IV	475 I				
48l	480 IV	481 III	482 II	483 V	484 IV					
49l	490 IV	491 III	492 III	493 III	494 IV		496 I			
440l	4400 IV	4404 VII	4402 I	4403 II	4404 II	4405 II				
441l	4410 I	4414 II			4414 II	4415 I	4416 II			
442l	4420 IV	4424 I	4422 I	4423 I	4424 I					
443l	4430 III	4434 II				4435 I				
444l		4444 I	4442 I		4444 III	4445 I				
445l		4454 I		4453 I	4454 I	4455 I				
446l			4462 I	4463 III						
447l			4472 II	4473 II						
448l				4483 I						
449l			4492 I	4493 I						
420l				4203 I						

Gesetzmäßige Auslöschungen: (40l).

Tabelle 40.

Schema der Intensitäten für (2kl)
aus der Röntgengoniometeraufnahme [100]-2. Schichtlinie.

	2k0	2k1	2k2	2k3	2k4	2k5	2k6	2k7	2k8	2k9
20l	—	201 IX	202 IX	203 II	204 II	205 III	206 I	207 I		209 I
21l	210 ?	211 VIII		213 V	214 II	215 III	216 II	217 I	218 II	
22l	220 ?	221 VIII	222 VI	223 VII	224 IV		226 II	227 I	228 II	
23l	230 X	231 VIII	232 I	233 IV	234 III	235 I	236 I	237 I	238 I	239 I
24l	240 VIII	241 VI	242 III	243 IV	244 I			247 I	248 I	249 I
25l	250 VII	251 I	252 II	253 IV	254 V		256 I		258 I	259 I
26l	260 II	261 II	262 V	263 VI		265 II	266 I	267 I	268 II	269 I
27l	270 V	271 II	272 I	273 I	274 I				278 I	
28l	280 VI	281 IV	282 V	283 II	284 II	285 II		287 I	288 I	
29l	290 I	291 I	292 II		294 II	295 I	296 II	297 I		
210l			240 2 II		240 4 I		240 6 I			
211l	241 0 II	241 1 I		241 3 I			241 6 I			
212l	242 0 IV	242 1 II	242 2 I		242 4 I					
213l		243 1 II	243 2 I							
214l	244 0 II	244 1 I	244 2 II							
215l	245 0 I	245 1 I								
216l	246 0 I	246 1 I	246 2 I							

Gesetzmäßige Auslöschungen: Keine.

III. Zusammenfassung.

Die Raumgruppe der Pikrinsäure wurde eindeutig zu C_{2v}^5 bestimmt.

Die Analyse des Kristallbaues führt eindeutig auf unsymmetrische Mikrobausteine, in denen zwei durch Verdrückung unsymmetrische Moleküle $C_6H_3N_3O_7$ zum Bimolekül assoziiert sind.

Der äußere Kristallhabitus, insbesondere die nach (010) tafelige und nach [001] nadelige Ausbildung der Kristalle, ist durch die im Symmetriegerüst der Raumgruppe vorhandenen Schraubenachsen und Gleitkomponenten gut verständlich.

Für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit sind wir der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sowie der Karlsruher Hochschulvereinigung zu herzlichem Dank verpflichtet.

Eingegangen am 22. Juni 1929.

XXIII. Beiträge zur Kenntnis des Brookit in morphologischer und optischer Hinsicht.

Von

W. Arnold in Leipzig.

Mitteilungen aus dem Institut für Mineral. u. Petrogr. d. Univ. Leipzig. Nr. 253.

(Mit 35 Textfiguren.)

Inhalt.	Seite
I. Morphologie.	
a) Untersuchungen an Brookit von Maderanertal (Schweiz)	345
b) Statistik der Formen	355
c) Zonendiskussion	370
d) Nachträge zu »V. Goldschmidt, Winkeltabellen«	384
II. Optik.	
a) Achsenwinkelmessungen	382
b) Absorption und Pleochroismus	383
c) Berechnung der Interferenzfarben	389
III. Zusammenfassung	404
IV. Literaturzusammenstellung	403

Einleitung.

Eine vor drei Jahren vom Mineralogischen Institut der Universität Leipzig erworbene stattliche Sammlung von Brookitkristallen vom Maderanertal (Schweiz) gab Veranlassung zu den nachstehenden Untersuchungen.

Eine Reihe gut ausgebildeter Individuen wurde zu morphologischen Untersuchungen herangezogen, da solche bisher von dem bekannten Fundorte nur spärlich vorlagen.

Eingehende Bearbeitung fand in vorliegender Studie auch das Problem der Farbenercheinungen dieses Minerals. Brookit hat meist eine hellbraune Farbe; die Pigmentierung ist sehr oft fleckig verteilt, außerdem kann die Färbung durch dunkelbraune Töne bis zu tiefem Schwarz übergehen. Eine ganz eigentümliche für Brookit geradezu kennzeichnende Erscheinung bilden Anhäufungen der dunklen Partien in orientiert eingewachsenen sanduhrförmigen oder perlschnurartig in der Mittelachse des Kristalls sich hinziehenden Figuren.

Brookit ist kaum je reines TiO_2 ; die von Rose 1844, Hermann 1849, Damour und Descloizeaux 1849, Hermann 1850, Romanowsky 1853 und Pfeil 1904 gemachten sieben Brookitanalysen lassen 4,00 bis 4,50 Gewichtsprocente Fe_2O_3 erkennen, die Zumischung dieser

Komponente ist für einen Teil der spezifischen Eigenschaften der Brookite verantwortlich und erzeugt eine Reihe charakteristischer Züge dieser Spezies (vgl. S. 355).

I. Morphologie.

a) Untersuchungen am Brookit von Maderanertal (Schweiz).

1. Kristallwinkelmessungen.

Unter den fünfzig gut ausgebildeten Kristallen der vorliegenden Sammlung gestatteten zwölf ausführliche Messungen am zweikreisigen Goniometer, die übrigen besaßen nur eine geringe Anzahl gut spiegelnder Flächen, lieferten aber sonst undeutliche, meist stark verschwommene Reflexbilder. Sie wurden trotzdem am Goniometer durchgemustert. Es ergaben sich die unter Tabelle 1 aufgeführten Kombinationen. Gefunden wurden folgende fünfzehn Formen, von welchen {5.14.4} neu ist:

{001} (11 mal beobachtet), {010} (10); {100} (24); {410} (4); {940} (1); {210} (8); {110} (27); {120} (1); {021} (12); {104} (13); {112} (4); {122} (24); {134} (40); {7.5.14} (1); {5.14.4}* (3).

* neue Form.

Im einzelnen waren die Meßergebnisse folgende:

Tabelle 1.

Kombinationen:		001	010	100	410	940	210	110	120	021	104	112	122	134	7.5.14	5.14.4
Typus 1	Krist. 1	1	2	2	—	—	2	—	—	—	—	—	—	4	—	—
	> 2	1	—	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—
	> 3	1	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	—	—
	> 4	—	—	2	—	—	4	—	1	1	—	4	4	—	—	—
	> 5	1	1	2	—	1	4	—	—	2	—	—	4	4	—	—
	> 6	1	2	2	—	—	4	2	1	1	2	—	4	4	1	—
	> 7	1	—	2	—	—	1	4	—	2	2	—	4	4	—	—
	> 8	1	2	2	—	—	—	—	—	—	2	—	—	4	—	—
	> 9	1	—	2	4	—	3	4	—	2	—	—	—	—	—	—
	> 10	1	—	2	—	—	—	3	—	2	2	4	4	4	—	3
Typus 2	> 11	1	—	2	—	—	—	—	—	2	2	—	3	—	—	—
Typus 3	> 12	1	1	2	—	—	—	4	—	2	—	—	2	4	—	—

Vorherrschend ist durchweg {100}, welches in allen Fällen, teils grob, teils äußerst zart, die für den Brookit charakteristische Vertikalriefung zeigt; auf die später noch ausführlicher eingegangen werden soll. Weiter weisen alle Kristalle bis auf einen die Endfläche {001} auf, welche bei den meisten Individuen ebenfalls gerieft ist. Endlich kam noch an zehn

Kristallen die Form {434} mit regelmäßigen und gut ausgebildeten Flächen vor, die fast durchweg leidliche Lichtreflexe lieferten.

Nach den Untersuchungen der Formen des Brookits gehören die hier gefundenen unter die Gruppe der »charakteristischen« Formen (nach Niggli¹⁾. Nur die an unseren Kristallen je einmal beobachteten Formen {940}, {420}, {5.14.4} sind »individuelle« Formen.

Die Form {440} wurde bei Brookiten vom Maderanertal hier zum ersten Male beobachtet; wenn sie auch nur an einem Kristall gemessen wurde, so ließen doch die verhältnismäßig guten Lichtreflexe keinen Zweifel an der Realität dieser Fläche aufkommen:

Tabelle 2.

symbol	Gemessen		Berechnet ²⁾		Bemerkungen
	φ	ϱ	φ	ϱ	
440	78°00'	90°00'	78°07'	90°00'	Reflex gut
470	402 00	90 00	404 53	90 00	Reflex gut
470	258 26	90 00	258 07	90 00	Reflex schwach
440	282 33	90 00	284 53	90 00	Reflex schwach, noch einstellbar

Die weiteren bisher am Brookit vom Maderanertal noch nicht gefundenen Formen {940} {420} {7.5.14} ließen sich nur an einem Kristall mit je einer Fläche identifizieren; auch stimmen ihre berechneten Werte nur annähernd mit den gemessenen überein.

Neu für Brookit überhaupt ist die Form {5.14.4}, (nach Gdt. $\frac{5}{4} \frac{7}{2}$), die ebenfalls nur an einem Kristall mit drei kleinen unscharfen Flächen beobachtet wurde.

Die Form {434}, die an zehn Kristallen mit vierzig Einzelflächen festgestellt werden konnte, ist früher an Brookit von Maderanertal nur an einem Kristall von Palache 1895 und zwar mit einer Fläche ermittelt worden. Die in der Literatur bisher nur dreimal für Brookit zitierte und von mir nicht beobachtete Form {234}, — nach Kunz 1892 am Brookit von Placerville (Eldor. Cty.) vorkommend — erwähnte für unseren Fundort zuerst Bücking 1878; ihre Flächen waren zwar glänzend, aber sehr klein und daher nur approximativ meßbar. Später fand sie Palache mit zwei Flächen ausgebildet, von denen (234) einen mittelmäßigen, ($\bar{2}34$)

¹⁾ P. Niggli, Kristallisation und Morphologie des rhomb. Schwefels. Z. f. Krist. 58, 490. 1923.

²⁾ Alle Winkelberechnungen sind auf das Achsenverhältnis 0.8416:4:0.9444 bezogen.

einen unvollkommenen Reflex lieferte, infolgedessen auch nur angenäherte Messungen ergab. Die für Brookit gewöhnliche Form {102} fand nur Hessenberg 1858, die weniger häufige Form {322} nur Bücking, mit einer Fläche vertreten, am Brookit vom Maderanertal. Hessenberg führt weiter noch {5.44.48} an.

Tabelle 3.

Vergleichstabelle der an Brookiten vom Maderanertal gefundenen Formen.

Hessenberg 1858	Bücking 1878	Palache 1895	Arnold 1929
004	004	004	004
—	—	010	040
400	400	400	400
—	—	—	440
—	—	—	940
—	—	240	240
440	440	440	440
—	—	—	420
024	024	024	024
—	404	404	404
402	—	—	—
442	—	442	442
422	422	422	422
—	322	—	—
—	234	234	—
—	—	434	434
—	—	—	7.5.44
5.44.48	—	—	—
—	—	—	5.44.4*

* neue Form.

2. Riefung der Flächen {004} und {400}.

Die Endfläche {004} erscheint gerieft, angestellte Messungen ergaben hierfür klar den Beweis, daß es sich um eine oscillatorische Kombination von {004} mit {104} handelt, eine Tatsache, die Hussak an Brookiten aus den diamantführenden Sanden von Dattas nahe Diamantina (Minas Geräes) auch festgestellt hat. —

Die für Brookit typische Vertikalriefung der Prismenzone ist auf den immer groß entwickelten Flächen der Form {400} bereits mit bloßem Auge deutlich sichtbar. Schrauf 1876 glaubte daraus auf den monosymmetrischen Charakter des Minerals schließen zu sollen, eine Ansicht, die von Hussak 1894 widerlegt wurde.

Auch diese Messungen erfolgten mittels eines zweikreisigen Goniometers, dessen Lichtquelle in einer kräftigen Bogenlampe bestand. Bei den meisten Kristallen lieferte die Prismenzone einen kontinuierlichen Lichtzug, der bei einigen Individuen sich über die ganze Zone erstreckte, sonst im allgemeinen lediglich symmetrisch um $\{100\}$ gruppiert war mit einer ungefähren Winkelausdehnung von je $20\text{--}30^\circ$ nach jeder Seite, jedoch allmählich abklingend. Bei kleinstem Punktsignal war es möglich, Verstärkungen in dem kontinuierlichen Lichtband zu erkennen, die zwar relativ sicher abgelesen werden konnten, deren Indizierung indes bei den einzelnen Kristallen keine ausgeprägte Gesetzmäßigkeit erkennen ließ. Sie sind in dem Übersichtsbild Fig. 4 eingezeichnet und als Vizinalen von $\{100\}$ anzusprechen. Im übrigen ließ sich feststellen, daß die Lichtzüge

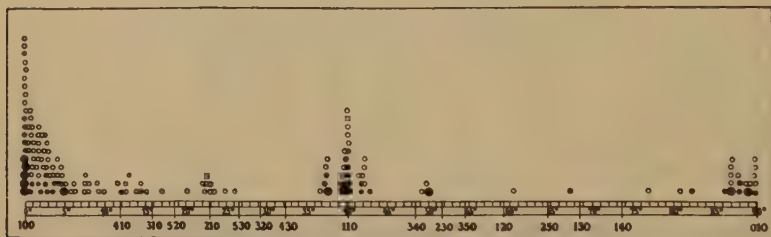


Fig. 4. Häufungsbild der Flächen- und Vizinalenreflexe in der Prismenzone.

der einzelnen Kristalle sich zusammensetzen einerseits aus zahllosen normalen Reflexen feinsten Vizinalflächen zu $\{100\}$, andererseits aus Beugungsreflexen, die bei den mehr oder minder durchsichtigen Kristallen zum Teil durch innere Reflexion von diesen verschiedenen schmalen Lamellen erzeugt werden. Bei der Untersuchung der Lichtzüge wurden die in ihnen auftretenden Verstärkungen mittels einer partielle Ablendung gestattenden Vorrichtung mit den ihnen entsprechenden Riefungen der einzelnen Flächenteile identifiziert, wobei die ausgesprochen bunte Beugungsfarben zeigenden Verstärkungen von den typisch weißen sich unterscheiden ließen.

Die Prismen $\{110\}$ und $\{010\}$ wiesen nur geringe Tendenz zur Vizinalenbildung auf. Der Verlauf dieser Lichtzüge und der in ihnen vorhandenen Verstärkungen ist aus Fig. 2 ersichtlich.

3. Einteilung in drei Haupttypen.

Es erwies sich als zweckmäßig, bei den untersuchten Brookiten rein äußerlich drei Haupttypen zu unterscheiden, und zwar ist dies sowohl durch die verschiedenen große Ausbildung der Endfläche $\{001\}$ möglich,

wie andererseits aber auch durch charakteristisch geformte dunkle Stellen bzw. Einlagerungen parallel {100} in den Kristallen.

A. Schrauf 1876 fand bei Tremadoc (Wales) gänzlich verschiedene Brookittypen an einem und demselben Fundort.

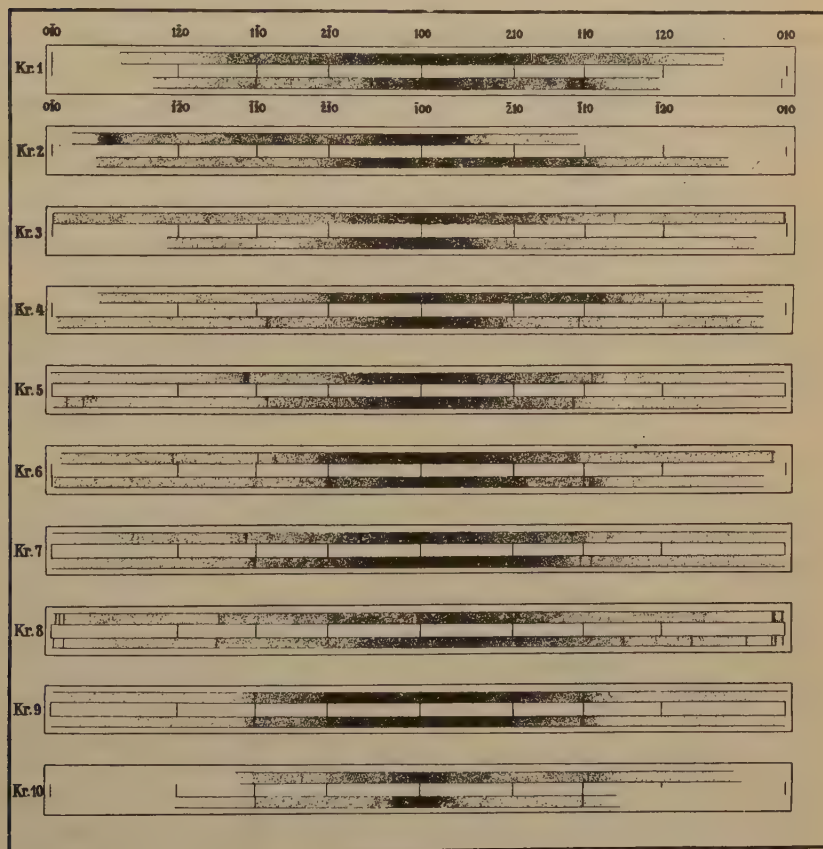


Fig. 2. Lichtzüge der Prismenzone.

E. Hussak 1891 erwähnt drei sowohl in Form und Farbe grundverschiedene Brookitkristalle von Dattas nahe Diamantina (Minas Gerães).

Die drei Brookittypen des Maderanertales unterscheiden sich vor allem durch die verschieden große Ausbildung der Endflächen. Typ 4 (Fig. 3a). Tafelig-pyramidaler Typus mit kleiner Endfläche und kleinem Prisma II. Art.

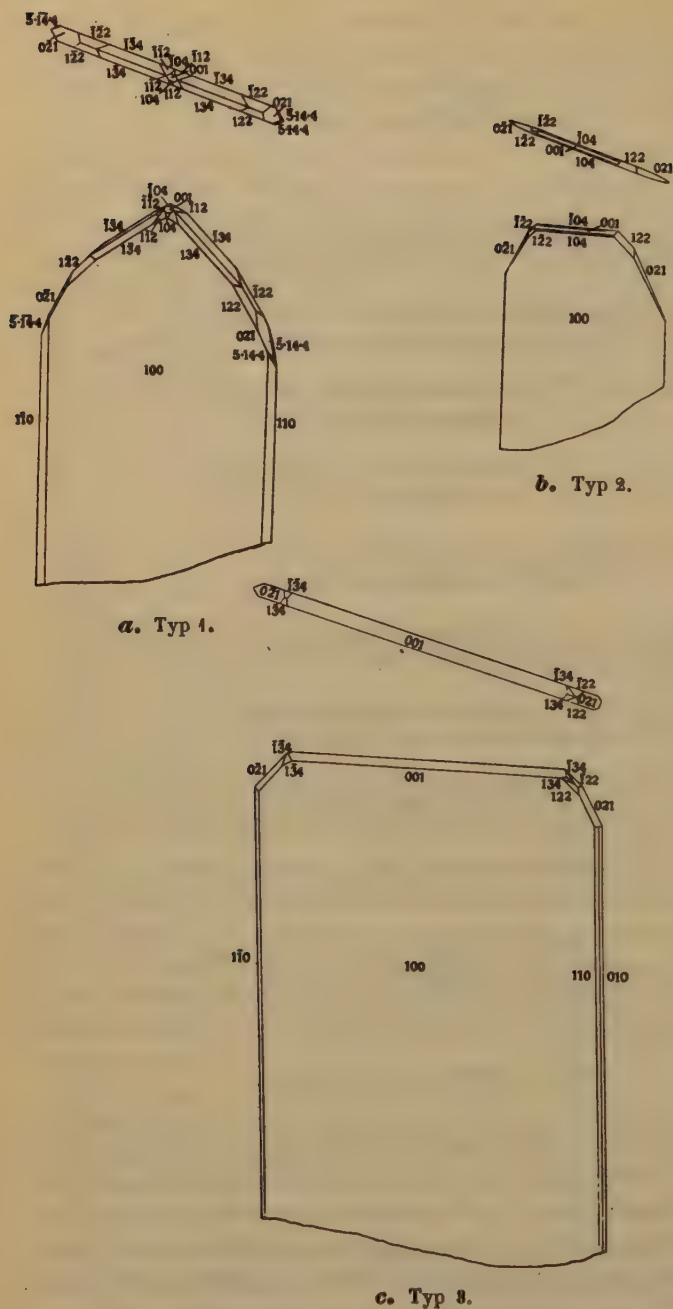


Fig. 3. Haupttypen des Brookit von Maderanertal (Schweiz).

An Formen treten auf: {004} {040} {400} {440} {940} {240} {440} {420} {024} {404} {442} {422} {434} {7.5.44} {5.44.4}. Die ungefähren Kristalldimensionen sind $(a:b:c) = 0,3-0,5:8,0-9,0:9,0-12,0$ mm. Farbe braun.

Typ 2 (Fig. 3b). Tafeliger Typus, Prismen I. Art und Pyramiden im Gleichgewicht, Prisma II. Art relativ groß.

Formen: {004} {400} {024} {404} {422} Kristalldimensionen $(a:b:c) = 0,3:5,0:5,0$ mm. Farbe lichtbraun. Außerdem sind im Inneren noch die deutlichen Umrisse von mehreren anderen Kristallindividuen zu erkennen, deren Konturen mit denen der Hülle des Kristalls parallel. (Optische Untersuchung weiter unten.)

Typ 3 (Fig. 3c). Tafeliger Typus mit großer Endfläche, Prismen I. Art und Pyramiden klein.

Formen: {004} {040} {400} {440} {024} {422} {434}. Diese Kristalle sind dicker als diejenigen der ersten und zweiten Abänderung. Dimensionen: $(a:b:c) = 4,0-4,3:12,0-15,0:7,0-8,0$ mm. Farbe dunkelbraun bis fast schwarz. Ferner ist dafür die spaltenartige Unterbrechung der Endfläche noch besonders charakteristisch.

4. Dunkle Figuren im Kristallinneren.

Bemerkenswert ist die an allen Kristallen eigenartig fleckenhafte Farbverteilung und die dazutretende Erscheinung kleiner, tief dunkler Zeichnungen parallel zur Tafelfläche im Kristallinneren, die bei den drei verschiedenen Varietäten unterschiedlich ist. Ihre Form und ihr Aussehen ändert sich mit der Größenausbildung von {004}, sodaß die Annahme von G. vom Rath 1862, die verschiedene Ausbildung von {004} an zwei Brookitvarietäten bedinge ihre verschiedenartige Zeichnung im Inneren, eine Stütze erhält.

Bereits des öfteren haben diese Figuren Erwähnung in der Literatur gefunden, so von L. Brugnatelli 1899, bei Brookit vom Sondalo (Veltlin, Lombardei), E. Hussak 1894, bei Brookit von Dattas (Minas Gerães, Brasilien); soweit sich aber feststellen ließ, weicht die bei den meisten Kristallen der hier vorliegenden Kollektion vorkommende Zeichnung mehr oder weniger stark ab. Schon deutlicher sind solche verwandtschaftliche Beziehungen mit den von P. von Groth 1878 bei Brookiten vom Madeiranertal und den von F. Hesse 1858, von eben demselben Fundort erwähnten sanduhrförmigen Gestalten auf {400}, deren zwei dunkle Dreiecke als Basis die Endfläche haben, während sie in der Mitte der Kristalltafel zusammenstoßen. Bei der zweiten Art der hier studierten Kristalle sind deutliche Anfänge einer solchen sanduhrförmigen Zeichnung

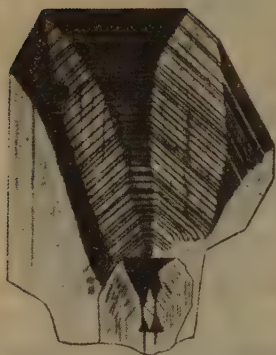


Fig. 4.

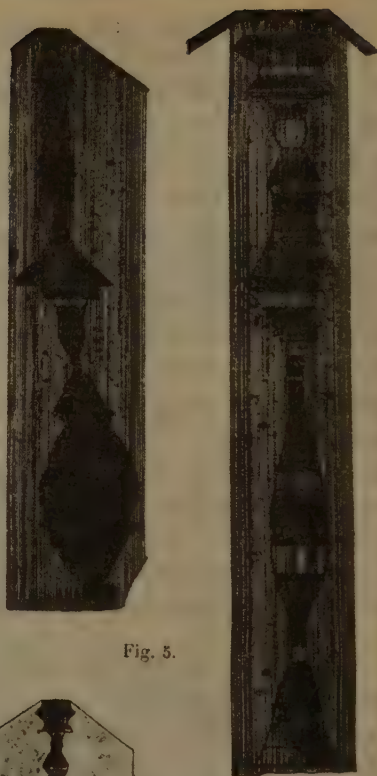


Fig. 5.

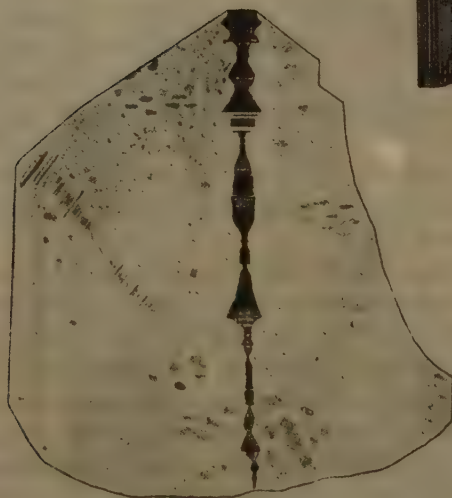


Fig. 6.

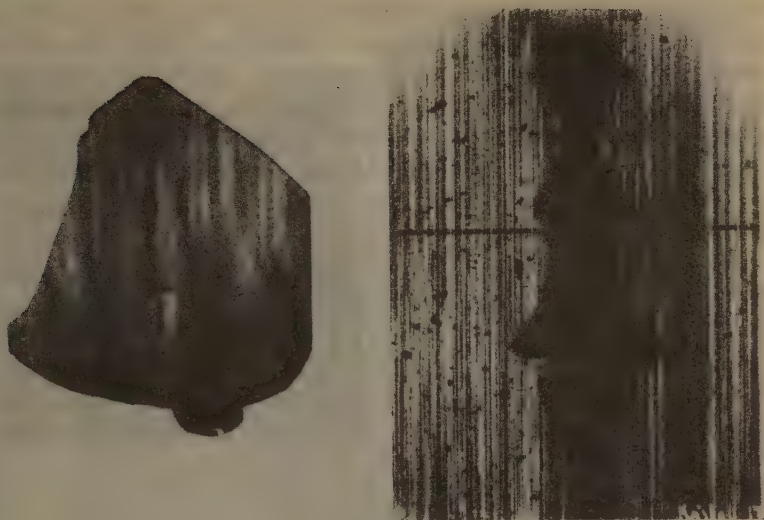


Fig. 6 (Mikrophotographie).

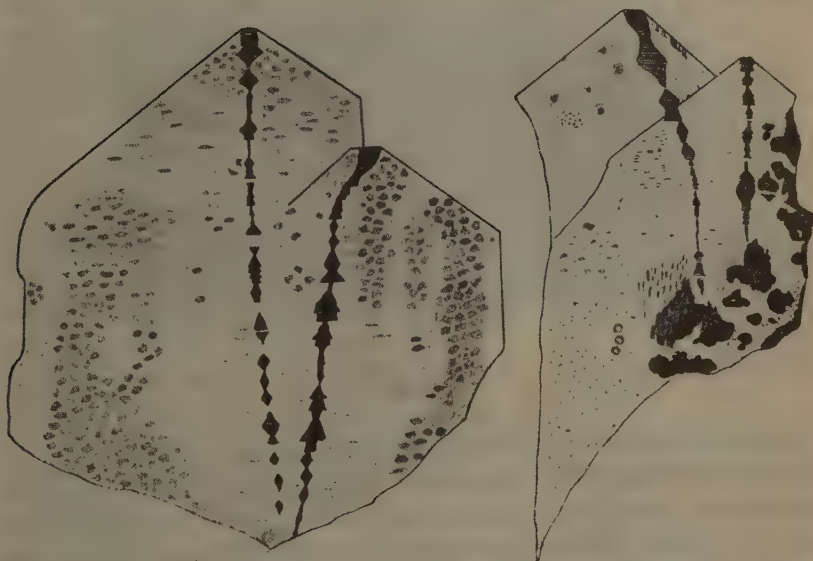


Fig. 7.

zu beobachten (Fig. 4), wenn auch nur einseitig, was jedoch mit Sicherheit auf die einseitige Ausbildung der Individuen zurückzuführen sein dürfte.

Bei der ersten Art findet sich eine große Zahl kleiner dunkler Dreiecke bzw. Rechtecke (Fig. 5 und 6) — scheinbar auch Anfänge einer sanduhrförmigen Figur — die aneinandergereiht meist parallel der c -Achse,



Fig. 8.

gleich einer Kette durch die Tafelfläche sich hinziehen. Diese kleinen, hin und wieder durch hellere Querstreifen unterbrochenen triangulären und rechteckigen Gestalten haben gänzlich verschiedene Winkel, stets aber sind sie an die Endfläche angelagert. Es kommen Fälle vor, wo durch annähernd parallele Verwachsung mehrerer Individuen nach $\{400\}$ diese Schnur schräg über die Tafelfläche läuft (Fig. 7), die Basis der kleinen Dreiecke ändert sich jedoch dabei innerhalb eines und desselben Kristalls in ihrer Lage nicht. Die dritte Art unterscheidet sich dadurch von

den beiden anderen, daß die dunklen Stellen sich mehr oder weniger über den ganzen Kristall (Fig. 8) erstrecken, so daß nur an wenigen Stellen die, dem Brookit vom Maderanertal eigene, helle Farbe noch zutage tritt. Außer den bereits mit bloßem Auge deutlich sichtbaren Verfärbungen sind auch sonst noch die Kristalle getrübt durch mikroskopisch kleine Anhäufungen, die sich unsymmetrisch über $\{100\}$ verteilen. Diese, ebenso wie die vorher erwähnten Zeichnungen, sind sehr beständig — so wurde z. B. durch starkes Glühen, sowie durch Ätzen mit Kaliumbisulfat nicht die geringste Änderung daran wahrgenommen. — Eine durch eine dunkle Stelle gemachte Röntgenaufnahme zeigte keine Abweichung von dem feinbaulichen Befund der hellen Stellen. Die schwarzen Substanzmengen in den Kristallen sind so gering, daß ihre qualitative Prüfung zwecks Diskussion der verschiedentlich ausgesprochenen Vermutung, es handele sich um eine Anhäufung von TiO_2 mit stärkerem Gehalte von Fe_2O_3 , nicht vorgenommen werden konnte. F. Wieser 1856 glaubt aus dem fleckenhaften Auftreten verschiedener Farben ein Übergehen von Brookit in Arkansit folgern zu können.

Herr Dr. Alexander, Assistent des Herrn Prof. v. Hevesy, Freiburg i. Br., hatte die Freundlichkeit, Proben der hellen und dunklen Teile eines Brookitkristalls auf ihr Röntgenspektrum mittels des Vakuumspektrographen zu untersuchen¹⁾.

Bei der Aufnahme von »Brookit hell« traten nur die Linien von Ti , Cu und W mit erheblicher Intensität auf. Die Linien Ti sind dem Brookit zuzuschreiben, die Linie Cu der Antikathode, die W -Linie zerstäubtem W der Glühdrahtspirale. Außerdem war in der Gegend der Fe -Linie eine äußerst schwache Schwärzung zu sehen.

Bei der Aufnahme von »Brookit dunkel« waren sämtliche Linien des Spektrums von »Brookit hell« zu beobachten, dazu aber noch mit merklicher Intensität die Fe - und Nb -Linien; von diesen war die Nb -Linie erheblich intensiver als die Eisenlinie.

Mithin sind im »Brookit dunkel« Fe und Nb wesentlich angereichert und zwar besonders Nb .

Ob nicht noch andere Stoffe unterschiedlich bei den Proben vertreten sind, läßt sich in Ansehung der angegebenen Beschränkung des Spektrums nicht sagen.

1) Methode G. v. Hevesy u. J. Böhm. Z. f. anorg. Chem. 164, 69. 1927. Kupferantikathode. Gipskristall als Analysator. Abstand der Kristallplatte 168,7 mm. Gebiet der Wellenlänge 5711 X-Einheiten. Für die Durchführung der Untersuchung bin ich Herrn Dr. Alexander sowie Herrn Geheimrat Rinne der sich freundlichst dafür eingesetzt hat, zu größtem Danke verpflichtet.

b) Statistik der Formen.

1. Statistische Übersicht der Brookit-Kombinationen.

Im Anschluß an die vorstehenden kristallographischen Untersuchungen gebe ich im folgenden eine Statistik und Diskussion aller bekannten Formen des Brookits und Arkansits im Sinne von V. Goldschmidt¹⁾ und seinen Schülern, sowie wie von P. Niggli²⁾ und R. Parker³⁾.

R. Parker unterzog speziell die TiO_2 -Mineralien Anatas und Rutil einer kritischen Betrachtung in bezug auf ihre Grundgesetze der natürlichen Formenentwicklung. Bei der analogen Betrachtung der Formenverhältnisse des Brookits möge die Varietät des Arkansits wegen ihres begrenzten Vorkommens und ihrer typischen morphologischen Entwicklung für sich behandelt werden.

Zunächst eine Zusammenstellung der bisher aus der Literatur bekannten Kombinationen des Brookits und Arkansits, um daraus eine Rangordnung in bezug auf die relative Häufigkeit (H) der einzelnen Formen abzuleiten. H bezeichnet dabei die Häufigkeit des Auftretens einer Flächenform im Vergleich zur Anzahl der untersuchten Kristalle.

In die Tabellen wurden nur solche Kombinationen aufgenommen, welche durch Kristallbilder eindeutig bestimmt sind, obgleich dabei nicht die Möglichkeit außer acht gelassen werden darf, daß Flächen aus irgend welchen Gründen nicht mit eingezeichnet, oder auch alle bekannten Formen eines Fundortes in einem Kristallbild vereinigt wurden. Mögen die so gefundenen Ergebnisse auch nur angenähert den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, so wird das weitere Arbeiten nach den Vorschlägen von Niggli etwa entstandene Fehler herabmindern, so daß wohl die gefundenen Endresultate Anspruch auf Richtigkeit werden erheben können.

Bei Kombinationen, die ausdrücklich als Gesamtheit der Formen eines Kristalls bezeichnet werden, sind sie ohne weiteres als sicher geltend angenommen worden. Um eine leichtere Übersicht innerhalb der Tabellen zu ermöglichen, wurden durchweg nur die Millerschen Symbole angewendet. Kristalle ohne Fundortsangaben sind nur in der statistischen Übersicht (Tab. 5) mit aufgeführt, für die übrigen Tabellen und Berechnungen haben sie jedoch nicht Verwendung gefunden.

1) V. Goldschmidt, Über Größe und Häufigkeit der Flächenarten. Gdt., Beitr. z. Krist. 2, 2. 98. 1923. R. Görgy und V. Goldschmidt, Über Datolith. Z. Krist. 48, 619. 1914.

2) P. Niggli, Kristallisation und Morphologie des rhomb. Schwefels. Z. Krist. 58, 490. 1923.

3) R. Parker, Zur Kristallographie von Anatas und Rutil. 4. Teil Anatas. Z. Krist. 58, 522. 1923.

Tabelle 4.

Statistische Übersicht der Kombinationen des Brookit.

Nr.	Fundort	Kombination
1.	Altiansk (Ural)	{010} {100} {110} {021} {104} {102} {112} {111} {221} {121} {122} {142} {132} {3.10.2}
2.	„ „	{010} {100} {110} {021} {102} {142} {111} {221} {121} {122} {142} {3.10.2}
3.	Beura (Ossola, Italien)	{004} {100} {110} {102} {122} {322}
4.	„ „ „	{004} {100} {210} {110} {021} {102} {122} {322}
5.	Bobruvka, Mähren	{004} {100} {210} {110} {021} {104} {102} {122} {322} {944}
6.	Brindletown (N. Carolina)	{001} {100} {210} {110} {322}
7.	„ „	{001} {100} {110} {104} {322}
8.	„ „	{001} {100} {210} {110} {104} {102} {101} {112} {122} {322} {5.4.40}
9.	„ „	{001} {100} {210} {110} {021} {104} {102} {122} {322} {326} {324} {146}
10.	Bristenstock (Uri)	{001} {010} {100} {110} {043} {021} {104} {122} {134}
11.	Camphania, Leucoes (Bahia, Bras.)	{004} {100} {110} {104} {102} {101} {043} {021} {104} {112} {122}
12.	Chesterfield (Mass. U.S.A.)	{100} {320} {110} {089} {043} {949} {343} {9.4.18} {349}
13.	„ „	{010} {100} {940} {320} {110} {043} {949} {343} {9.4.18}
14.	Dattas (Minas Gerães, Bras.)	{004} {100} {110} {104} {112} {122}
15.	„ „	{100} {210} {110} {021}
16.	„ „	{100} {110} {305} {122}
17.	„ „	{004} {100} {104} {142} {122} {124} {146}
18.	Dauphiné	{004} {010} {100} {110} {021} {122} {134}
19.	„	{004} {010} {100} {110} {043} {122} {132}
20.	Eichamsspitze über Mail-Frossnitzkees	{004} {010} {100} {210} {110} {021} {104} {122} {134}
21.	Ellenville (Ulster Cty. N.-Y.)	{004} {010} {100} {210} {110} {120} {021} {104} {102} {112} {111} {121}

4—2. G. vom Rath, Berl. Monatsber. Taf. Fig. 6 und 6a. 1875. 3—4. G. Strü-
 very, Rendic. Ac. Linc., 6 (4), 78. Fig. 4 und 2. 1890. 5. Fr. Ulrich, Rozpravy
 Ceske Akad. 34 Kl. 2, Nr. 8, 4. 1922. 6—9. H. Robinson, Am. J. Sci., 12 (4),
 182. Fig. 3—6. 1904. 10. F. Pearce und A. Fornaro, Arch. phys. nat., 434. 1900.
 11. W. E. Ford und F. Ward, Am. J. Sci. 32, 290. Fig. 2. 1914. 12. Shepard,
 Am. J. Sci. 12, 214. 1854. 13. J. D. Dana und J. Tschermacher, Am. J. Sci. 12, 397.
 Fig. 2. 1854. 14—16. E. Hussak, Tschermak. 12, 460. Kr. 1—3. 1894. 17. E. Hussak,
 Tschermak. 12, 464. 1894. 18. A. Levy, Ann. Phil. Thomson. (n. Ser.) 9, 444.
 Fig. 5. 1825. 19. A. Descloizeaux, Ann. Mines. 15 (4), Taf. 6. Fig. 39. 1849.
 20. E. Weinschenk, Z. Krist. 26, 404. 21. J. S. Dana, Am. J. Sci. 17, 86. 1854.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Nr.	Fundort	Kombination
22.	Ellenville (Ulster Cty. N.-Y.)	{004} {010} {100} {210} {140} {021} {104} {102} {112} {114} {121} {122}
23.	" "	{001} {100} {140} {140} {021} {104} {102} {112} {114} {121} {122}
24.	England (ohne Ortsangabe)	{010} {100} {110} {043} {021} {104} {102} {112} {121} {122} {342} {326} {256} {1.22.42}
25.	Ernée	{004} {100} {140} {122} {322}
26.	Freiberg (Sachsen)	{004} {010} {100} {140} {021} {104} {102} {122} {134}
27.	Grieserthal (Uri)	{004} {100} {140} {021} {102}
28.	"	{004} {100} {140} {021} {122}
29.	Indian Ladder (Albany Cty. N.-Y.)	{004} {101} {140} {210} {110} {021} {104} {112} {122}
30.	Inschitobel (Uri)	{004} {100} {210} {102} {114}
31.	Jenissejsk (orenburg. Kasaken)	{004} {100} {210} {140} {104} {111} {121}
32.	La Meije (Hautes Alpes)	{001} {100} {210} {140} {102} {122} {322}
33.	" "	{100} {210} {140} {104} {122} {322}
34.	Leadmine, Ellenville,	{004} {100} {140} {021}
35.	Ulster Co. N.-Y.	{004} {010} {100} {210} {140} {021} {104} {102} {112} {111} {121} {122}
36.	Maderanertal (Schweiz)	{004} {100} {140} {021} {102} {112} {122} {5.44.48}
37.	" "	{004} {100} {140} {021} {104} {122} {322} {234}
38.	" "	{004} {010} {100} {210} {140} {021} {104} {112} {122} {234} {134}
39.	" "	{004} {010} {100} {140} {134}
40.	" "	{004} {100} {134}
41.	" "	{004} {010} {100} {134}
42.	" "	{100} {140} {021} {104} {122} {134}
43.	" "	{004} {010} {100} {210} {140} {104} {134}
44.	" "	{004} {010} {100} {210} {140} {120} {021} {104} {122} {134} {7.5.44}

22. G. vom Rath, Pogg. Ann. **113**, Taf. 6. Fig. 40. 1864. 23. A. Schrauf, Atlas. Taf. 39, Fig. 5. 1873. 24. A. Schrauf, Ber. Wien. Akad. I. Taf., Fig. 6. 1876. 25. Vandernotte, C. r. 451. Paris 1910. 26. F. Kolbeck, C. Min. 548, Fig. 4, 2. 1908. 27—28. A. Schrauf, Atlas. Taf. 39, Fig. 15 und 16. 1873. 29. H. P. Whitlock, N.-Y. State Mus. Bull. **140**, 197. 1910. 30. E. S. v. Fedorow, Ann. d. min. Inst. Petersbg. **2** (3). 1909. 31. P. v. Jeremejew, Verh. russ. min. Ges. **2**, **23**, 327. 1887. 32—33. A. Lacroix, Min. France. **3**, 174. Fig. 5 und 6. 1901. 34—35. H. Bücking, Mineraliensammlung d. Kais.-Wilh. Univers. 144. Straßburg 1878. 36. F. Hessenberg, Abh. Senckenbg. **2**, Taf. 43, Fig. 40. 1858. 37. H. Bücking, Mineraliensammlung d. Kais.-Wilh. Univers. 140. Straßburg 1878. 38. Ch. Palache, Z. Krist. **24**. Taf. 42, Fig. 5. 1895. 39—44. W. Arnold, Vorlieg. Arbeit. 345. Tab. 4. Typ 4, Kristall 1—6.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Nr.	Fundort	Kombination
45.	Maderanertal (Schweiz)	{004} {100} {210} {110} {021} {104} {122} {134}
46.	» »	{004} {040} {100} {104} {134}
47.	» »	{004} {100} {410} {210} {110} {021}
48.	» »	{004} {100} {110} {021} {104} {112} {122} {134} {3.44.4}
49.	» »	{004} {100} {021} {104} {122}
50.	» »	{004} {040} {100} {110} {021} {122} {134}
51.	Meadowdale (Albany Cty. N.-Y.)	{004} {100} {410} {210} {110} {021} {104} {112} {122}
52.	Miask (Ural)	{010} {100} {110} {021} {102} {112} {111} {122} {322}
53.	»	{010} {100} {110} {104} {102} {112} {111} {122} {322} {3.40.2}
54.	»	{004} {010} {100} {210} {110} {021} {104} {102} {112} {111} {221} {121} {122}
55.	»	{23.4.0} {110} {104} {102} {111} {122}
56.	»	{23.4.0} {110} {104} {102} {111} {121} {122}
57.	»	{004} {010} {23.4.0} {110} {112} {122}
58.	»	{004} {010} {100} {110} {043} {104} {122}
59.	»	{004} {100} {23.4.0} {110} {021} {102} {121} {122} {3.40.2}
60.	»	{004} {440} {210} {110} {043} {104} {122}
61.	»	{004} {100} {110} {043}
62.	»	{004} {410} {110} {104} {122}
63.	»	{004} {100} {110} {021} {104} {111} {221} {121} {122} {342}
64.	»	{004} {100} {110} {021} {104} {102} {112} {221} {121} {122} {322} {342} {784} {3.40.2}
65.	»	{004} {010} {100} {23.4.0} {110} {104} {102} {112} {111} {221} {121} {122}
66.	»	{004} {100} {110} {104} {102} {111} {122}
67.	North-Wallis	{004} {100} {110} {043} {021} {104} {102} {112} {122} {326} {3.44.48}
68.	Oisans (Dauphiné)	{004} {010} {100} {210} {110} {043} {021} {104} {102} {112} {122} {326} {3.44.48}
69.	Placerville (Eldor. Cty.)	{004} {100} {210} {110} {021} {104} {102} {122} {234} {134}

45—50. W. Arnold, Vorlieg. Arbeit. 345. Typ 1, Kristall 7—40, Typ 2, Krist. 11, Typ 3, Krist. 12. 51. H.P. Whitlock, N.-Y. State Mus. Bull. 140, 197. 1910.
 52—59. N. v. Kokscharow, Verh. Petersbg. Min. Ges. Taf. 1, Fig. 1—8. 1848/49.
 60—62. R. Hermann, J. pr. Ch. 46, 402. Fig. 1—3. 1849. 63—64. N. v. Kokscharow, Mater. z. Min. Russl. 2, 273 und 274. 1854. 65. A. Schrauf, Ber. Wien. Akad. 74, I. Taf., Fig. 7. 1876. 66. A. Schrauf, Z. Krist. 9, 446. Fig. 1. 1884. 67. N. v. Kokscharow, Mater. z. Min. Russl. 2, 278. 1854. 68. A. Lacroix, Min. France. 3, 173. Fig. 4. 1901. 69. G.F. Kunz, Am. J. Sci. 43, 329. 1892.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Nr.	Fundort	Kombination
70.	Prachovna (Kuttenberg, Böhmen)	{001} {010} {100} {110} {021} {104} {102} {111} {121} {122} {322}
71.	Pregratten (Tirol)	{001} {010} {100} {210} {110} {043} {21} {104} {122} {134}
72.	Princeton (New Jersey)	{001} {010} {100} {210} {230} {120} {025} {043} {021} {041} {313}
73.	Schwarzkopf	{100} {110} {021} {122}
74.	Schweiz (ohne Ortsangabe)	{001} {100} {110} {011} {112}
75.	Snowdon (Wales)	{010} {100} {110} {043} {104} {102} {112} {122} {326}
76.	„ „	{100} {110} {043} {122} {5.14.18}
77.	„ „	{100} {110} {043} {112} {122} {5.14.18}
78.	„ „	{010} {100} {110} {043} {104} {102} {112} {122} {326}
79.	„ „	{100} {110} {043} {112} {326}
80.	„ „	{100} {110} {043} {122} {5.14.18}
81.	„ „	{010} {100} {110} {043} {104} {102} {112} {122} {326}
82.	„ „	{100} {110} {043} {021} {122}
83.	„ „	{001} {100} {110} {043} {021} {104} {102} {112} {122} {326} {5.14.18}
84.	„ „	{100} {110} {043} {112} {122} {5.14.18}
85.	„ „	{100} {110} {043} {104} {102} {112} {122} {342} {326} {7.5.14} {4.11.14} {4.10.13} {5.14.18}
86.	„ „	{100} {110} {112} {121} {122} {326} {5.14.18}
87.	„ „	{100} {110} {104} {102} {122} {342} {5.14.18}
88.	Sommerville (Mass. U.S.A)	{001} {010} {100} {110} {021} {122} {544}
89.	„ „	{010} {100} {210} {110} {111} {122} {544}
90.	„ „	{100} {110} {021} {122} {342} {543}
91.	„ „	{001} {010} {100} {110} {101} {102} {122} {7.5.14}
92.	„ „	{100} {110} {104} {102} {122} {342} {134}

70. K. Vrba, C. Min. 504. 1901. 71. K. Zimanyi, Föld. Közl. 21 (2), 211. 1891.
 72. A. C. Hawkins, Am. J. Sci. 35, 446. 1913. 73. H. Wichmann, Min. petr.
 Mitt. 8, 338, 1887. 74. A. Descloizeaux, Manuel. Taf. 58, Fig. 349. 1874
 75—77. A. Lévy, Ann. Phil. Thomson. (n. Ser.) 141 (9). Fig. 2—4. 1825. 78—
 80. A. Descloizeaux, Ann. Mines. 15 (4). Taf. 6, Fig. 37, 38 und 40. 1849.
 81. F. Moss und W. K. v. Haidinger, Ann. Mines. 2. Taf. 34, Fig. 490. 1825. 82. Grai-
 lich und Lang, Ber. Wien. Akad. 27. Taf. 4, Fig. 7. 1857. 83—84. G. vom Rath,
 Pogg. Ann. 113. Taf. 6, Fig. 8 und 9. 1861. 85—87. A. Schrauf, Ber. Wien. Akad.
 74 (1). Taf. Fig. 2—4. 1876. 88—91. Ch. Palache, Rosenbusch Festschrift.
 315. Loc. 1, Kristall 4—4. 1906. 92. Ch. Palache, Rosenbusch Festschrift,
 317. Loc. 1, Kristall 5. Fig. 3. 1906.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Nr.	Fundort	Kombination
93.	Sommerville (Mass. U.S.A.)	{010} {100} {210} {110} {104} {102} {122} {342} {134}
94.	»	{001} {010} {100} {210} {110} {021} {104} {102} {122} {134}
95.	»	{001} {100} {210} {110} {021} {104} {122}
96.	»	{001} {100} {210} {110} {104} {122} {134}
97.	»	{010} {100} {210} {110} {9.10.9} {122}
98.	»	{001} {100} {210} {110} {021} {104} {122}
99.	»	{001} {010} {100} {110} {104} {102} {122} {342} {134}
100.	»	{100} {110} {154} {122}
101.	»	{001} {100} {210} {110} {043} {021} {104} {102} {122} {342}
102.	»	{001} {100} {210} {110} {043} {021} {104} {102} {112} {111} {221} {121} {122} {322} {342} {326}
103.	»	{100} {043} {021} {111} {121} {122} {342}
104.	»	{001} {010} {100} {210} {110} {043} {021} {104} {102} {112} {111} {121} {122} {342}
105.	»	{001} {010} {100} {210} {110} {043} {021} {104} {102} {122} {342}
106.	»	{001} {100} {110} {043} {021} {104} {102} {112} {122}
107.	»	{001} {100} {110} {043} {021} {104} {102} {112} {111} {122} {342}
108.	»	{001} {100} {110} {021} {104} {102} {112} {121} {122}
109.	»	{001} {100} {110} {043} {021} {102} {122} {342}
110.	Sondalo (Veltlin, Lombardci)	{001} {100} {210} {111} {021} {104} {102} {111} {122} {322} {324}
111.	Takowaia (Ural)	{001} {100} {210} {110} {104} {102} {112} {122} {124}
112.	Tavistok (Wales)	{100} {111} {043} {112} {122} {342} {7.5.14} {4.11.14} {4.10.13}
113.	»	{100} {110} {043} {104} {102} {112} {7.5.14} {4.11.14} {4.10.13}
114.	»	{001} {010} {100} {110} {043} {021} {104} {102} {112} {121} {122} {342} {326} {256} {1.22.12}
115.	Tête Noire (Schweiz)	{001} {100} {210} {110} {043} {021} {122}

93—100. Ch. Palache, Rosenbuch Festschrift. 345. Loc. 1, Kristall 6—13. 1906.
 101. Ebenda. 346. Loc. 2, Kristall 1. 1906. 102. Ebenda. 346. Loc. 2, Kristall 2.
 Fig. 4. 1906. 103—109. Ebenda. 346. Loc. 2, Kristall 3—9. 110. L. Brugnatelli,
 Rendic. Ist. Lomb. 32, 1405. 1899. 111. R. Ch. Sabot, Dissert. Genève. 1914.
 112—114. A. Schrauf, Atlas. 39. Taf. Fig. 3, 4 und 7. 1873. 115. A. Schrauf, Ber.
 Wien. Akad. 74 (1). Fig. 8. 1876.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Nr.	Fundort	Kombination
446.	Tirol (ohne Ortsangabe)	{004} {100} {110} {104} {122} {134}
447.	Tremadoc (Wales)	{100} {110} {043} {122} {5.44.48}
448.	„ „	{100} {110} {043} {112} {122} {5.44.48}
449.	„ „	{004} {010} {100} {210} {110} {043} {021} {104} {102} {112} {111} {121} {122} {326} {5.48.47}
420.	Ulster (Cty. N.-Y.)	{004} {100} {110} {110} {021} {104} {102} {112} {111} {121} {122}
421.	Ural (ohne Ortsangabe)	{004} {710} {110} {104} {102} {112} {122} {124}
422.	Ville-ès-Martin (Loire-Infer.)	{004} {010} {100} {110} {121}

446. V. v. Zepharovich, Z. Krist. 8. Taf. 13, Fig. 4. 4884. 447—448. H. Bücking, Mineraliensammlg. d. Kais.-Wilh. Univ. 444. Straßburg 1878. 449. K. Buss, N. Jb. Min. 11, 136. Fig. 4. 1901. 420. A. Schrauf, Ber. Wien. Akad. 74. 4. Taf. Fig. 5. 4876. 421. N. Leuchtenberg, Verh. Petersb. min. Ges. 7 (2), 83. 1872. 422. A. Lacroix, Bl. Soc. Franc. 14, 491. 1894.

Tabelle 5.
Kombinationen des Brookit ohne Fundortsangabe.

Nr.	Fundort	Kombination
1.	—	{100} {110} {122}
2.	—	{100} {110} {111}
3.	—	{004} {100} {210} {110} {043} {111}
4.	—	{010} {100} {210} {110} {043} {021} {104} {102} {112} {111} {122} {326} {7.5.44}
5.	—	{004} {100} {110} {021} {122}
6.	—	{100} {110} {021} {102} {122}

1. W. Phillips, Element. Intr. to Min. 236. 1837. 2. Delafosse, Min. 21. Taf. Fig. 52. 1858. 3. A. Breithaupt, Handb. d. Min. 3. Taf. 46, Fig. 390. 1847. 4. Greg und Lettsom, Min. 365. 1838. 5—6. G. Tschermak, Min. 400. Fig. 4 und 2. 1897.

Tabelle 6.
Statistische Übersicht der Kombinationen des Arkansit.

Nr.	Fundort	Kombination
1.	Höt Springs (Arkansas)	{100} {110} {122}
2.	„ „	{110} {122}
3.	„ „	{110} {021} {122}
4.	„ „	{110} {122}
5.	Magnet Cove (Arkansas)	{100} {110} {021} {122}

1. A. Breithaupt, Pogg. Ann. 77, 302. Fig. 46. 1849. 2—3. R. Hermann, J. pr. Ch. 50, 200. Fig. 6 und 7. 1830. 4. G. Tschermak, Lehrb. d. Min. 498. Fig. 3. 1921. 5. C. U. Shepard, Am. J. Sci. 4 (2), 279. 1847.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Nr.	Fundort	Kombination
6.	Magnet Cove (Arkansas)	{100} {140} {122}
7.	" "	{100} {140} {021} {122}
8.	" "	{100} {140} {024} {102} {142} {122}
9.	" "	{004} {100} {140} {024} {102} {122} {326} {124}
10.	" "	{004} {100} {140} {014} {104} {142} {122}
11.	" "	{140} {024} {142} {122}
12.	" "	{140} {122}
13.	" "	{122}
14.	" "	{140} {142}
15.	" "	{140} {122}
16.	" "	{122}
17.	" "	{001} {100} {140} {014} {104} {112} {122}
18.	" "	{140} {144}
19.	" "	{004} {100} {140} {142} {122}
20.	" "	{004} {140} {122}
21.	" "	{100} {140} {142} {122}
22.	" "	{100} {140} {142} {124}
23.	" "	{004} {100} {140} {142} {122} {124}
24.	" "	{100} {140} {142} {122} {234} {124}
25.	" "	{100} {140} {142} {122} {234} {124}
26.	" "	{100} {240} {140} {024} {122}
27.	" "	{100} {240} {140} {024} {122}
28.	" "	{100} {240} {140} {042} {142} {122} {124}
29.	" "	{100} {240} {140} {042} {142} {122} {124}
30.	" "	{100} {240} {140} {024} {142} {122}
31.	" "	{100} {140} {024} {142} {122} {124}
32.	" "	{100} {140} {024} {142} {122} {124}
33.	" "	{140} {024} {122}
34.	" "	{140} {122}
35.	" "	{100} {240} {122}
36.	" "	{140} {024} {122}
37.	" "	{004} {140} {024} {142} {122} {124}
38.	" "	{140} {142} {122}
39.	" "	{004} {100} {140} {024} {142} {122} {124}
40.	" "	{004} {140} {024} {142} {122} {124}
41.	" "	{142} {122}
42.	" "	{100} {140} {024} {142} {122} {124}
43.	" "	{100} {140} {024} {142} {122} {124}
44.	" "	{004} {140} {142} {122} {124}
	schematisch	{100} {320} {140} {014} {104} {142} {122}

6—8. A. Descloizeaux, Ann. Mines. 15 (4), 447. Fig. 34—36. 1849. 9. W. Miller, Mineralog. 227. Fig. 242. 1852. 40. A. Descloizeaux, Manuel. Taf. 58, Fig. 350. 1874. 44—44. G. vom Rath, Pogg. Ann. 458. Taf. 5, Fig. 44—44. 1876. 45—46. G. v. Rath, Jahrb. f. Min. Taf. 8, Fig. 44 und 42. 1876. 47. P. Groth, Mineraliensammlg. d. Kais.-Wilh. Univ. 442. Straßburg 1878. 48—30. J. D. Dana, Am. J. Sci. 32. Taf. 8, Fig. 4—13. 1886. 34—42. Ebenda. Taf. 9, Fig. 44—25. 1886. 43. S. L. Penfield, Am. J. Sci. 31, 388. Fig. 4. 1886. 44. Ebenda. 19, 64. Fig. 43. 1905. schematisch. A. Breithaupt, Pogg. Ann. 77, 302. Fig. 47. 1849.

Anmerkungen.

Bei Nr. 39, S. 358. Brookit von La Meije (Lacroix, Min. France. 3, 174. Fig. 5. 1901), war a^3 nicht zu identifizieren.

Bei Nr. 3, S. 362. Brookit ohne Fundortsangabe (Breithaupt, Handb. d. Min. 3. Taf. 46, Fig. 390. 1847), nicht alle Formen ließen sich identifizieren.

Berichtigungen.

Strüver, Rendic. Accad. Linc. 6 (4), 78. 1890. Fig. 4 rechts lies {110} statt {100}.

Goldschmidt, Atl. d. Kristallf. 1. Taf. 243, Fig. 118. 1913 (entnommen von Palache, Rosenbusch Festschrift. 319. Fig. 8. 1906) ist fälschlich als Brookit aufgeführt. Es handelt sich dabei um Titanit.

2. Relative Häufigkeit (H) der Brookitformen. Tabelle 7.

Symbol	Zahl der Beobachtungen	Prozente	Symbol	Zahl der Beobachtungen	Prozente
100	116	95,1	342	18	44,8
110	114	93,4	322	17	43,9
122	101	94,0	326	14	44,5
001	85	69,7	5.14.18	13	40,7
104	74	60,7	410	8	6,6
021	64	52,5	221	7	5,7
102	56	45,9	23.4.0	5	4,4
112	46	37,7	7.5.14	5	4,4
040	44	36,1	3.10.2	5	4,4
210	42	34,4	120	3	2,5
043	39	32,0	234	3	2,5
111	25	20,5	124	3	2,5
121	24	19,7	4.11.14	3	2,5
134	23	18,9	4.10.13	3	2,5

Zweimal beobachtet (4,6%) wurden:

{710} {320} {949} {343} {344} {142} {9.4.18} {132} {324} {256} {146} {1.22.12};

Einmal beobachtet (0,8%) wurden:

{910} {11.2.0} {940} {230} {025} {089} {041} {021} {305} {101} {313} {9.10.9}
 {272} {151} {944} {784} {5.4.10} {349} {3.4.12} {543} {9.22.30} {5.13.17}
 {3.14.4}.

3. Relative Häufigkeit (H) der Arkansitformen. Tabelle 8.

Symbol	Zahl der Beobachtungen	Prozente	Symbol	Zahl der Beobachtungen	Prozente
122	41	93,2	012	2	4,6
118	40	90,9	011	2	4,6
100	25	56,8	104	2	4,6
112	23	50,8	102	2	4,6
021	18	40,9	234	2	4,6
124	15	34,1	326	1	2,3
00'	10	22,7	320 ¹⁾	—	—
210	6	13,6			

¹⁾ Die bei Breithaupt (Pogg. Ann. 77, 302. 1849 Fig. 17) an einem schematisierten Arkansitkristall aufgeführte Form (320) ist, soviel festgestellt werden konnte, bisher noch nicht beobachtet worden.

4. Berechnung der Fundortspersistenz (F) von Brookit.¹⁾

Die nachstehende Tabelle enthält die Zusammenstellung von 34 Fundorten, wobei nur solche aufgenommen wurden, über die nähere Angaben vorlagen. Es gibt die Zahl F in Prozenten an, in wie vielen von 400 Fundorten eine Form vertreten ist; es soll auch diese hier, nach Niggli, Fundortspersistenz F genannt werden. Aus der Untersuchung ergibt sich, daß von den 64 bekannten Brookitformen nur 20 eine Fundortspersistenz F von über 40 besitzen. Die 44 restierenden Formen sollen als individuelle bezeichnet werden, während die 20 persistenteren Formen weiter verteilt werden in:

Tabelle 9.

Fundortspersistenz 4. Grades.

F in %	100	94,1	92,2	85,3	79,4
Indizes	{100}	{140}	{004}	{122}	{024}

2. Fundortspersistenz 2. Grades.

F in %	73,5	64,7	64,7	50
Indizes	{104}	{240}	{102}	{010}

3. Fundortspersistenz 3. Grades.

F in %	44,1	38,2	32,4	29,4	29,4
Indizes	{112}	{043}	{124}	{141}	{322}

4. Fundortspersistenz 4. Grades.

F in %	23,5	20,6	14,7	14,7	14,8	14,8
Indizes	{134}	{326}	{140}	{5.14.18}	{342}	{7.5.14}

Dazu kommen noch die folgenden untergeordneten Formen:

Dreimal beobachtet:

{120} {221} {3.10.2}

Zweimal beobachtet:

{940} {234} {132} {124} {324} {146} {4.11.14} {4.10.18}

Einmal beobachtet:

{940} {740} {23.4.0} {320} {230} {025} {089} {041} {041} {305} {101} {313} {949}
 {9.10.9} {343} {151} {544} {944} {142} {784} {9.4.18} {5.4.10} {349} {256}
 {4.22.12} {543} {5.13.17} {5.14.4}

5. Berechnung der Kombinationspersistenz (P)
von Brookit und Arkansit.

Aus den verschiedenartigen Kombinationen wurde die Kombinationspersistenz P berechnet, um festzustellen, in wie vielen verschiedenen Verbandsverhältnissen eine Form auftritt. Von Brookit sind Kombinationen bekannt, die 3—16 Formen umfassen. Kombinationen mit ein und zwei Formen sind nur von Arkansit bekannt.

Von den 122 beobachteten Brookitkombinationen bleiben für die Berechnung der Kombinationspersistenz nur 114 Kombinationen übrig, so daß sich daraus die folgende Ordnung ergibt:

1) P. Niggli, Z. Krist. 58, 490. 1923.

Tabelle 40.

Brookitformen nach Kombinationspersistenzzahlen (P) geordnet.

Form:	{100}	{110}	{122}	{004}	{104}	{024}	{102}
P in %	94,6	92,9	84,3	72,3	64,6	53,6	47,3
Form:	{112}	{010}	{210}	{043}	{114}	{124}	{134}
P in %	36,6	35,7	34,8	29,5	21,4	20,5	19,6
Form:	{342}	{322}	{326}	{5.14.18}	{410}	{221}	
P in %	16,1	15,2	10,7	8,0	6,2	6,2	
Form:	{23.4.6}	{7.5.14}	{3.10.2}				
P in %	4,5	4,5	4,5				

Dreimal beobachtet (2,7%):

{120} {234} {124} {1.11.14} {4.10.13}.

Zweimal beobachtet (4,8%):

{710} {940} {320} {949} {343} {314} {142} {9.4.18} {132} {324} {256} {146} {1.22.12}.

Einmal beobachtet (0,9%):

{230} {023} {089} {014} {041} {305} {101} {313} {9.10.9} {151} {944} {784}
{3.4.10} {349} {343} {5.13.17} {5.14.4}.

Tabelle 41.

Arkansitformen nach Kombinationspersistenzzahlen (P) geordnet.

Form:	{122}	{110}	{112}	{100}	{021}	{124}	{004}
P in %	92,6	88,9	66,7	63,0	37,0	33,3	33,3
Form:	{210}	{014}	{104}	{102}	{012}	{234}	{326}
P in %	14,8	7,4	7,4	7,4	8,7	3,7	3,7

Eine Berechnung der Fundortspersistenz (F) erwies sich für Arkansit, da es sich nur um ein lokales Vorkommen handelt, als unnötig.

In der Tabelle 42 sind die H -, F - und P -Werte der 20 Hauptformen von Brookit zusammengestellt, aus welchen sich die weiter unten folgende Rangordnung ergibt.

Tabelle 42.

 H -, F - und P -Werte der Hauptformen von Brookit. (In Prozenten)

Symbol	H	F	P	Symbol	H	F	P
001	69,7	92,2	72,3	112	37,7	44,1	36,6
010	36,1	50,0	35,7	114	20,5	29,4	21,4
100	95,1	100,0	94,6	121	19,7	32,4	20,5
110	6,6	14,7	6,2	122	91,0	85,3	84,3
112	34,4	64,7	34,8	322	13,9	29,4	15,2
140	93,4	94,1	92,9	342	14,8	14,8	16,1
043	32,0	38,2	29,5	326	11,5	20,6	10,7
021	52,3	79,4	53,6	7.5.14	4,4	11,8	4,5
104	60,7	73,5	61,6	134	18,9	23,5	19,6
102	45,9	64,7	47,3	5.14.18	10,7	14,7	8,0

Tabelle 13.

a) Brookit:	Rangordnung:
Charakteristische Leitformen:	
<i>H</i> -, <i>F</i> -, und <i>P</i> -Werte bis 75%	{100} {110} {122}.
Charakteristische Nebenleitformen:	
<i>H</i> -, <i>F</i> - und <i>P</i> -Werte bis 50%	{001} {021} {104}.
Charakteristische Spezialformen:	
<i>H</i> -, <i>F</i> - und <i>P</i> -Werte bis 25%	{010} {210} {043} {102} {112}.
Charakteristische Ergänzungsformen:	
<i>H</i> -, <i>F</i> - und <i>P</i> -Werte bis 10%	{410} {111} {121} {322} {342} {326} {7.5.11} {134} {5.11.18}.
b) Arkansit:	
Charakteristische Leitformen:	{122} {110}.
Charakteristische Nebenleitformen:	{112} {100}.
Charakteristische Spezialformen:	{021} {124} {001}.
Charakteristische Ergänzungsformen:	{210}.

Bei den charakteristischen Leitformen steht das vordere Pinakoid {100} an erster Stelle und bedingt somit den tafelförmigen Habitus der meisten Brookite. Bisher ist von den Fundorten der Schweiz, Wales und Amerikas keine Kombination bekannt geworden, die etwa {100} nicht zeigt. Anders liegt dies bei den Kristallen aus dem Ural. Hier wurde nur an 14 Kombinationen von 20 beobachteten die Form {100} gefunden und zwar zurücktretend gegen {110}. Sechs Kristalle weisen die Form {100} nicht auf, in drei Fällen (Tabelle 4, Nr. 55, 56, 57) herrscht dafür {23.4.0} vor; bei zwei weiteren Kombinationen (Tabelle 4 Nr. 60, 62) zeigt sich das Prisma {410} und in einem Falle (Tabelle 4 Nr. 121) das Prisma {710}. Es kann somit für die Brookite vom Ural {100} nicht als Hauptform angenommen werden; an dessen Stelle ist das Prisma {110} bei weitem am größten ausgebildet, während es bei den anderen Fundstellen zwar fast stets zu {100} tritt (108 von 122 Beobachtungen), gegenüber diesem aber eine untergeordnete Rolle spielt.

{122} ist verhältnismäßig gleich stark an allen Fundpunkten vertreten, am häufigsten zeigen diese Form die Kombinationen von Wales.

Als wichtigste Nebenleitform muß die Endfläche {001} angesprochen werden, sie hat einen wesentlichen Einfluß auf die Ausbildung der Kristalle. Auffallend ist jedoch das starke Rücktreten der Endfläche bei den Kristallen von Wales. Nur drei zeigen {001} und zwar verschwindend klein ausgebildet. (Tabelle 4 Nr. 83, 114, 119). Die Form {021} tritt bei den Kombinationen von Wales und Ural gegenüber den anderen Brookiten zurück. An Stelle von {021} zeigen die Kristalle von Wales {043}, welche Form in den anderen Fundbezirken eine stark untergeordnete Rolle spielt.

Die Pyramiden {111} und {121}, die den alpinen Kombinationen ganz fehlen, treten neben den Kristallen von Amerika vor allem an den Kri-

stallen vom Ural wesentlich hervor. Hier werden sie mit zu einer Hauptform. (Selbst die Brookitvarietät »Arkansit«, die doch eine typisch-pyramidale Ausbildung zeigt, verfügt in keinem Falle über eine dieser Pyramiden.)

Ferner ist auffallend das häufige Auftreten der sonst seltenen Form {134} an den Kristallen der Schweiz. Allein an den von mir untersuchten zwölf Kristallen waren zehn mit je vier Einzelflächen ausgebildet.

Endlich passen für Wales {326} und {5.44.48} nicht in die Reihe. Sie erscheinen beide mit einem Häufigkeitswerte von 50% und sind von neun Forschern im Zeitraum von 1825—1901 beobachtet worden, so daß also wohl angenommen werden kann, daß diese Formen tatsächlich für die Brookite von Wales charakteristisch sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Brookite der Schweiz typisch tafelförmigen Bau zeigen, ihnen gleichen die Kristalle von Wales. Hingegen ist bei den Kristallen vom Ural und aus Amerika eine säulige Ausbildung nach der *c*-Achse zu beobachten. Aus den beigegebenen Kristallbildern (Fig. 9) ist dies deutlich zu ersehen.

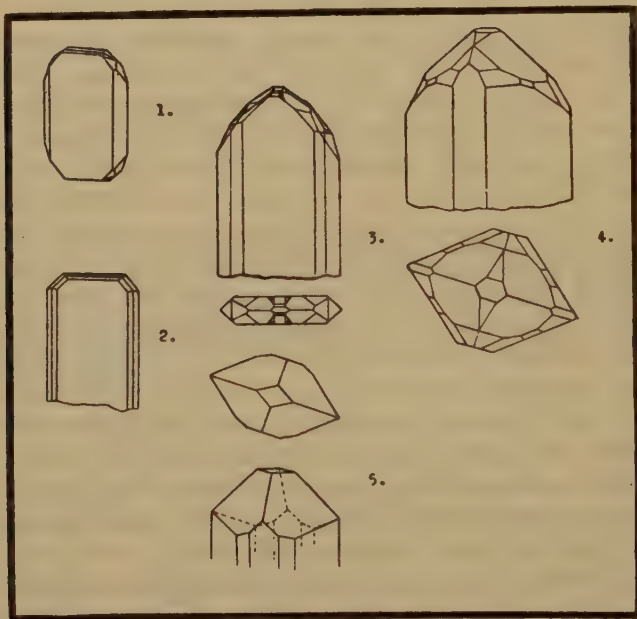


Fig. 9. Zusammenstellung der wesentlichen Trachttypen von Brookit.

1. Brookit von Maderanertal. (Hessenberg, Senckenb. Abh. 2, 40. Taf. 43. 1858.)
2. Brookit von La Meije, Hautes Alpes. (Lacroix, Min. France. 3, 174, 6. 1904.)
3. Brookit von Snowdon b. Tremadoc (Wales). (Rath, Pogg. Ann. 143. Taf. 6, Fig. 8, 8a. 1864.)
4. Brookit von Miasik (Ural). (Kokscharow, Mat. Min. Rußl. 2, 273. 1854.)
5. Brookit von Brindletown (N. Carol.). (Robinson, Am. J. Sci. 12, 482. Fig. 3. 1904.)

Tabelle 14. Häufigkeit der einzelnen Formen an den einzelnen Fundbezirken.

Symbol	Vorkommen in %			
	1. Alpin	2. Wales	3. Ural	4. Amerika
1. Charakt. Leitformen				
{100}	400	400	70	400
{110}	85	400	400	93
{122}	76	95	90	84
2. Charakt. Nebenleitformen				
{004}	90	45	70	74
{024}	64	25	85	63
{104}	52	50	75	63
3. Charakt. Spezialformen				
{040}	39	30	40	33
{210}	36	5	20	53
{043}	48	90	45	28
{102}	24	50	65	54
{142}	48	75	50	37
4. Charakt. Ergänzungsformen				
{410}	3	—	40	42
{144}	3	5	55	23
{124}	—	20	45	20
{322}	45	—	45	42
{342}	—	25	40	26
{326}	6	50	—	5
{7.5.14}	3	45	—	2
{134}	49	—	—	44
{5.14.48}	9	50	—	—
5. Individuelle Formen				
{224}	—	—	30	2
{23.4.0}	—	—	25	—
{3.10.2}	—	—	25	—
{4.11.14}	—	45	—	—
{4.10.13}	—	45	—	—
{256}	—	40	—	—
{1.22.12}	—	40	—	—
{142}	—	—	40	—
{124}	—	—	40	2

Untergeordnet treten auf:

1. Alpin {234} 6%; {940} {120} {5.14.4} {044} {132} 3%.

2. Wales {5.13.17} 5%.

3. Ural {132} {784} {740} 5%.

4. Amerika {146} {320} {949} {345} {9.4.18} {120} {544} 5%; {234} {124} {221} {104} {5.4.10} {324} {740} {089} {349} {940} {230} {025} {044} {343} {543} {9.10.9} {154} {305} 2%.

c) Zonendiskussion.

In Fig. 40 und 41 werden die so gefundenen Werte in stereographischer Projektion gezeigt, um daraus ihre Verteilung auf die einzelnen Zonen erkennen zu können. Als Hauptzone ist die Zone $[100:410]$ zu betrachten, die bei den 422 Beobachtungen 98mal vertreten ist. Es kann festgestellt werden, daß für Brookit Hauptzonen sind:

Tabelle 45.

Zone	Zahl der Hauptformen	Charakt. Leitformen	Charakt. Nebenleitformen	Charakt. Spezialformen	Charakt. Ergänzungsformen
$[102:010]$	6	4	—	3	2
$[400:010]$	5	2	—	2	4
$[004:400]$	4	4	2	4	—
$[001:410]$	4	4	4	4	4
$[004:010]$	4	—	2	2	—
$[100:024]$	4	4	4	—	2
$[014:400]$	4	2	—	—	2
$[104:010]$	3	—	4	4	4

Für Arkansit sind die Zonen

$[400:040]$

$[042:400]$

$[004:410]$

$[004:420]$

$[102:010]$ als Hauptzonen anzusprechen.

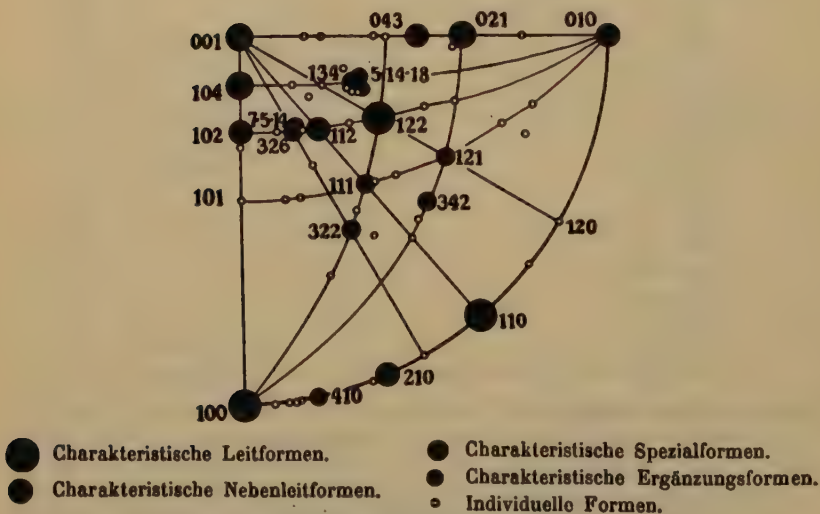


Fig. 40. Hauptformen des Brookit.

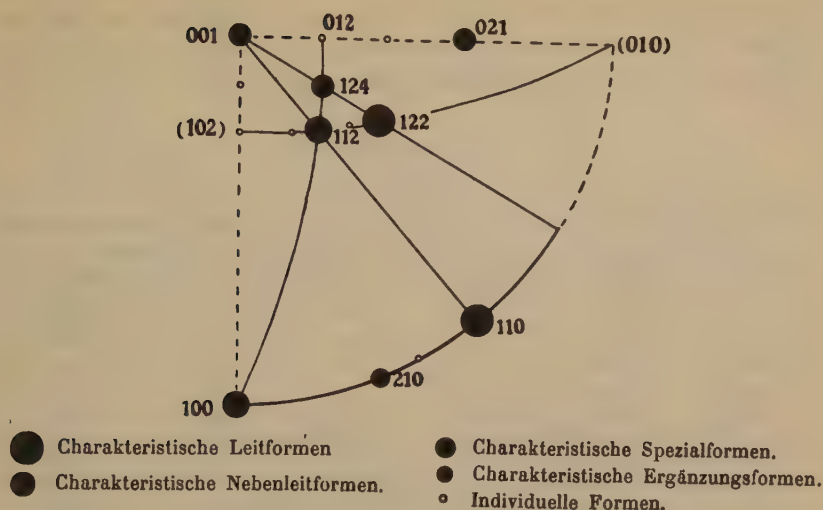


Fig. 44. Hauptformen des Arkansit.

Von der von V. Goldschmidt vorgeschlagenen Feststellung der relativen Größe einer Flächenart (G) wurde Abstand genommen, da nach den publizierten Kristallbildern die Größe einer Fläche nur sehr ungenau angegeben werden kann. An den untersuchten Kristallen ließ sich jedoch feststellen, daß die Größe der Fläche mit dem Persistenzwert abnimmt. Für Brookit ist $\{100\}$ formbestimmend und meist weit vorherrschend. $\{110\}$ größer als $\{122\}$ und so fort.

Diskussion der Zonen.

Die Diskussion der Zonen geschah in Anlehnung an das Goldschmidtsche Komplikationsgesetz¹⁾. Dabei wurde folgende Unterteilung vorgenommen:

1. sichere Formen,
2. unsichere Formen und Vizinalen.

Ohne Zweifel werden unter den unsicheren Formen und Vizinalen noch Formen mit aufgeführt sein, die bei weiteren Untersuchungen und Messungen bestätigt oder als für Brookit häufige bzw. typische Formen angesehen werden können. Zur näheren Orientierung wurden die Projektionsbilder Fig. 42, 43, 44 beigegeben, die die gesamten Formen des

¹⁾ V. Goldschmidt, Über Entwicklung der Kristallformen. Zt. f. Krist. 28, S. 414.

Brookit und Arkansit in gnomonischer Projektion vereinigen. (Die sicheren Formen sind durch die ausgefüllten Punkte, die unsicheren Formen und Vizinalen durch die leeren Punkte gekennzeichnet.)

Tabelle 46.

4. Sichere Formen von Brookit.

Symbol		Symbol		Symbol	
Goldschm.	Miller	Goldschm.	Miller	Goldschm.	Miller
0	004	02	021	$\frac{1}{2}2$	142
0∞	010	04	041	$\frac{2}{3}2$	342
$\infty 0$	100	$\frac{1}{2}0$	104	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	326
4∞	110	$\frac{1}{2}0$	102	$\frac{1}{2}\frac{2}{3}$	5.4.10
2∞	210	10	101	$\frac{1}{2}\frac{2}{3}$	234
$\frac{3}{2}\infty$	320	$\frac{1}{2}$	112	$\frac{1}{2}\frac{2}{3}$	132
∞	110	1	111	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	124
$\infty\frac{2}{3}$	230	2	221	$\frac{2}{3}\frac{1}{2}$	324
$\infty 2$	120	$1\frac{1}{2}$	313	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	349
$0\frac{2}{3}$	023	$1\frac{1}{2}$	343	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}$	5.4.12
$\infty\frac{1}{2}$	042	12	121	$\frac{1}{2}\frac{2}{3}$	134
01	011	$\frac{1}{2}1$	122	$\frac{1}{2}\frac{2}{3}$	146
$0\frac{1}{2}$	043	$\frac{2}{3}1$	322		

Als unsichere Formen sind für Brookit anzusehen:

Tabelle 47.

2. Unsichere Formen und Vizinalen.

Symbol	Zahl der Beobachtungen	Symbol	Zahl der Beobachtungen
910	1	784	1
710	2	9.4.48	2
23.4.0	5	7.5.44	5
11.2.0	1	256	2
940	2	3.10.2	5
089	1	4.22.42	2
305	1	543	1
949	2	4.11.44	3
9.10.0	1	9.22.30	1
272	1	4.10.43	3
151	1	5.13.47	1
544	2	5.14.48	13
944	1		

Die Formen des »Arkansits« gehören ausnahmslos zu den sicheren Formen.

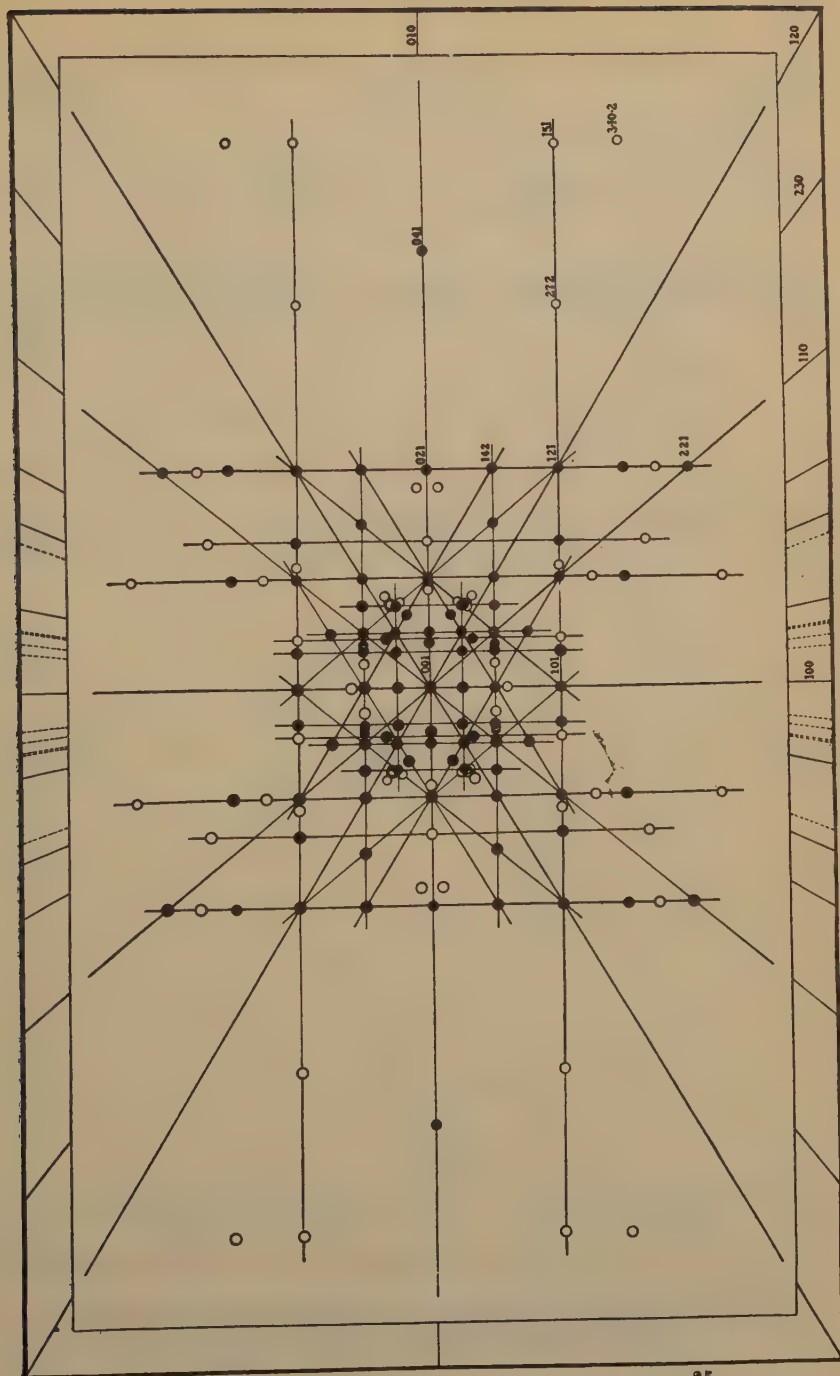


Fig. 42. Gesamtformen des Brookit in gnomonischer Projektion auf $c = (001)$.

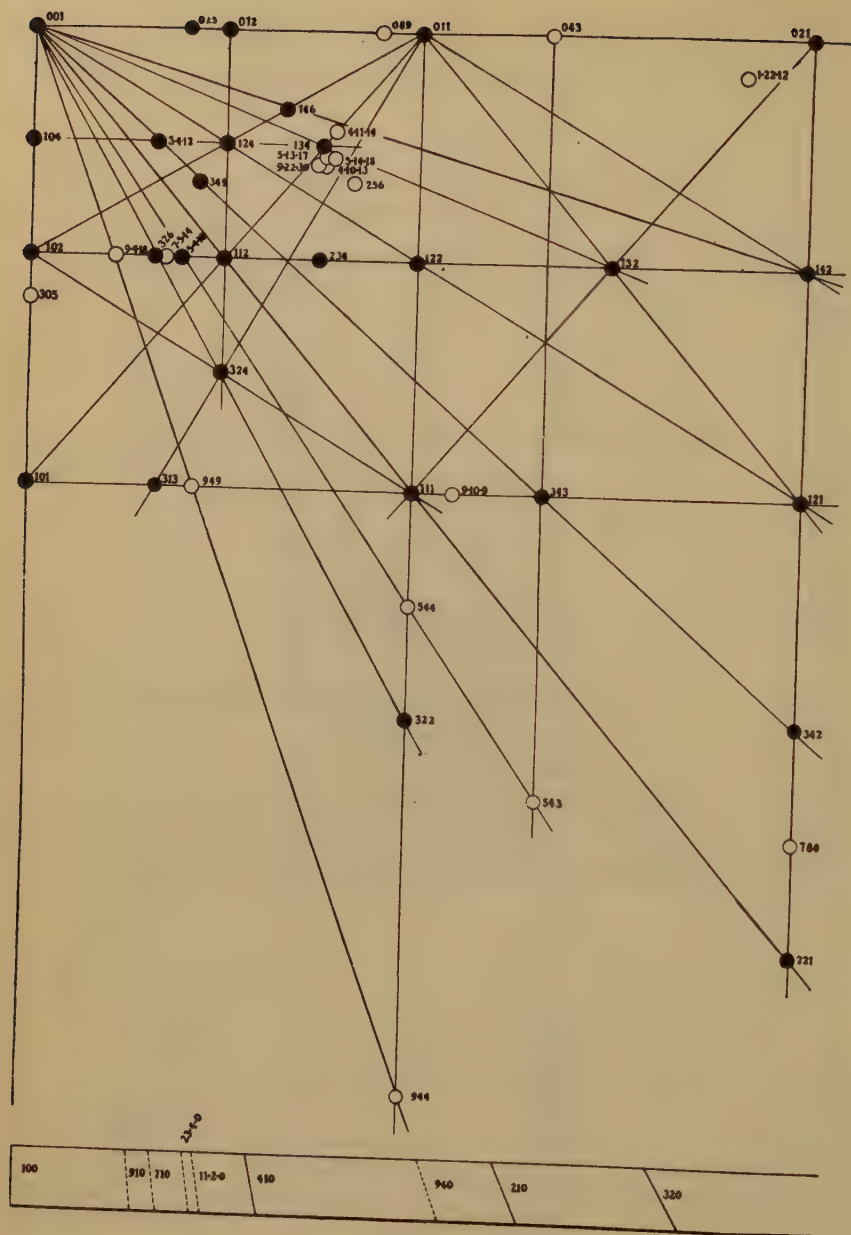


Fig. 43a. Gesamtformen des Brookit in gnomonischer Projektion auf $c = (001)$.
(Auf das Achsenverhältnis $0,8416 : 1 : 0,9444$ bezogen.)

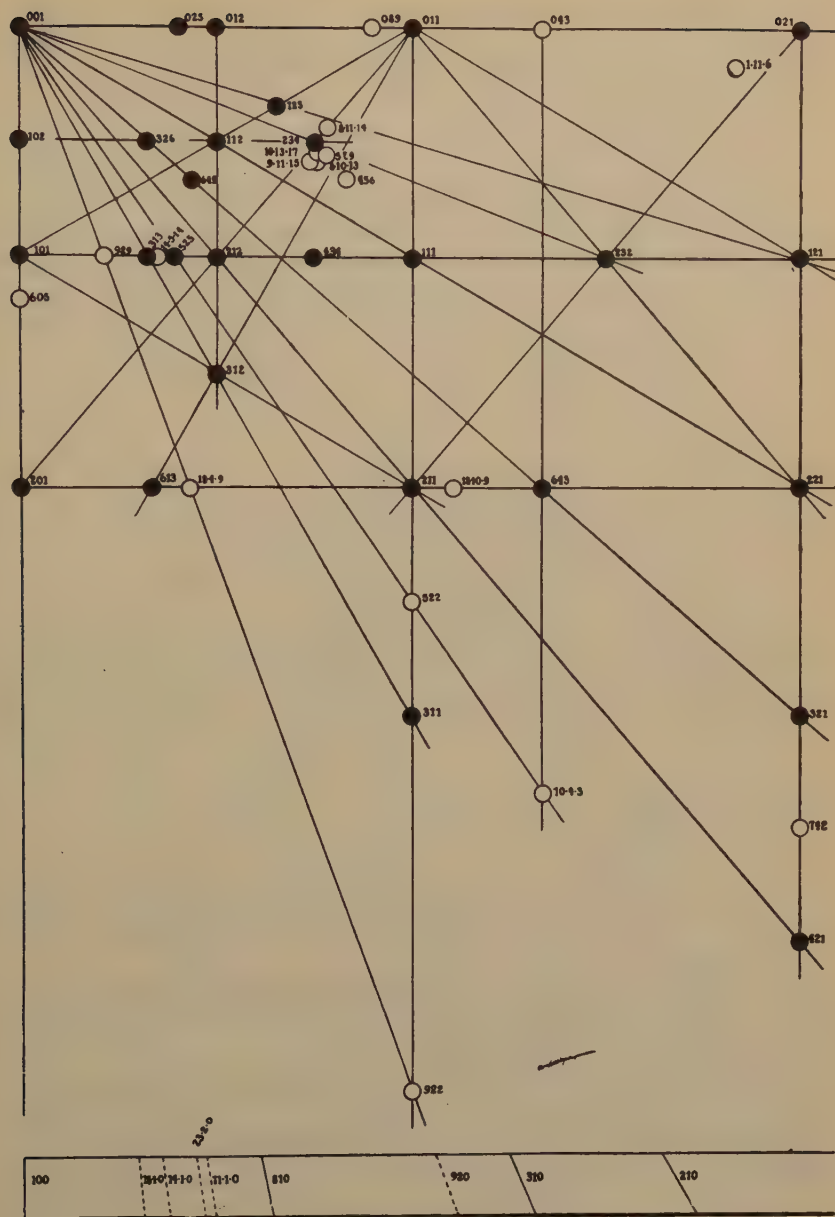


Fig. 43b. Gesamtformen des Brookit in gnomonischer Projektion auf $c = (001)$.
(Auf das Achsenverhältnis 4,6832 : 0,9444 bezogen.)

4. Prismenzone, vorderes Stück.

Formen

Miller: {100} {940} {740} {23.4.0} {11.2.0} {440} {940} {240} {320} {440}

Goldschm.: ∞ 0 9 ∞ 7 ∞ $\frac{2}{3}$ ∞ $\frac{1}{2}$ ∞ 4 ∞ $\frac{2}{3}$ ∞ 2 ∞ $\frac{2}{3}$ ∞ ∞

$$\begin{array}{cccccccccc}
 \frac{p}{q} = 9 & 7 & \frac{2}{3} & \frac{1}{2} & 4 & \frac{2}{3} & 2 & \frac{2}{3} & 4 \\
 v-1 = 8 & 6 & \frac{1}{2} & \frac{2}{3} & 3 & \frac{1}{2} & 4 & \frac{1}{2} & 0 \\
 v-1 = 7 & 5 & \frac{1}{4} & \frac{7}{2} & 2 & \frac{1}{2} & 0/\infty & 4 & 0 = \frac{v}{4-v}
 \end{array}$$

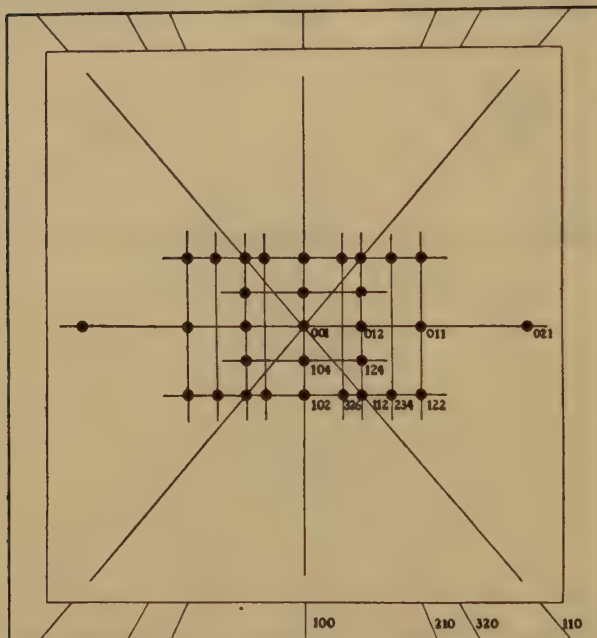


Fig. 44. Gnomonische Projektion der Gesamtformen von Arkansit.

Die Zahlen 7, 5, $\frac{1}{4}$, $\frac{7}{2}$, $\frac{1}{2}$, entsprechend den Formen {940}, {740}, {23.4.0}, {11.2.0} und {940} passen nicht in die Reihe; diese Formen dürften deshalb als Vizinalen anzusehen sein.

{940} wird einmal von Greg und Lettsom 1858 ohne nähere Angaben sowie ohne Fundortsangabe angeführt.

{740} wurde zuerst von Leuchtenberg 1872 gefunden. Er schreibt darüber:

$$\begin{array}{l}
 \left. \begin{array}{l} \text{anliegend} \\ f:M \end{array} \right\} = 146^\circ 46' 20'' \\
 \left. \begin{array}{l} \text{auf } f \text{ aufliegend} \\ f:M \end{array} \right\} = 133^\circ 03' 40''
 \end{array}$$

Später zitierten die Form Ford und Ward 1911 für Brookit von Camphania, Leucoes (Bahia, Brasilien).

{23.4.0} wird fünfmal erwähnt, viermal von Kokscharow und einmal von Schrauf, stets für Brookit von Miask (Ural).

{11.2.0} war nur als Angabe in den Winkeltabellen von V. Goldschmidt zu finden.

{940} wurde zweimal bisher beobachtet. Zunächst von Dana-Teschemacher 1854 am Brookit von Chesterfield (Mass., U.S.A.), dann einmal an einem meiner Kristalle mit einer kleinen punktförmigen Fläche. Sie bedarf noch der Bestätigung.

2. Prismenzone, seitliches Stück.

Formen	Miller:	{110}	{230}	{120}	{010}
	Goldschmidt:	∞	$\infty \frac{2}{3}$	$\infty 2$	0∞
	$\frac{p}{q} = 1$		$\frac{2}{3}$	2	∞
	$v - 1 = 0$		$\frac{1}{2}$	4	∞ .

3. Zone $p = 0$, inneres Stück.

Formen	Miller:	{001}	{025}	{012}	{089}	{011}
	Goldschmidt:	0	$0 \frac{2}{5}$	$0 \frac{1}{2}$	$0 \frac{8}{9}$	01
	$q = 0$		$\frac{2}{5}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{8}{9}$	4
	$\frac{v}{4-v} = 0$		$\frac{2}{3}$	4	8	∞ .

In diesem wenig entwickelten Zonenstück ist die der Zahl 8 entsprechende Form {089} auffallend und ohne Zweifel vizinalen Charakters; sie wurde 1854 (1) von Shepard an einem Kristall von Chesterfield, Mass. gefunden (Am. J. II. 12, 244).

4. Zone $p = 0$, äußeres Stück.

Formen	Miller:	{011}	{043}	{024}	{044}	{010}
	Goldschmidt:	01	$0 \frac{4}{3}$	02	04	0∞
	$q = 1$		$\frac{4}{3}$	2	4	∞
	$v - 1 = 0$		$\frac{1}{3}$	4	8	∞ .

Das Zonenstück ist wenig entwickelt.

5. Zone $q = 0$.

Formen	Miller:	{001}	{104}	{102}	{305}	{101}	{100}
	Goldschmidt:	0	$\frac{1}{4} 0$	$\frac{1}{2} 0$	$\frac{3}{5} 0$	10	$\infty 0$
	$p = 0$		$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{5}$	4	∞
	$2p = 0$		$\frac{1}{2}$	4	$\frac{6}{5}$	8	∞ .

Die Form {305} ergibt nach der Diskussion die Zahl $\frac{6}{5}$; paßt also nicht in die Reihe.

{305} einmal beobachtet von Hussak 1894 (Tschermak 12, 460).
 $\frac{3}{5} P \propto \{305\} g$, welche Form aus dem gemessenen Winkel $305 : 305 = 68^\circ 05'$ berechnet wurde.

6. Pyramidenzone $p = q$.

Formen	Miller:	{001}	{112}	{111}	{221}	{110}
	Goldschmidt:	0	$\frac{1}{2}$	1	2	$\infty = \text{Normalreihe } 2$.

7.

Formen	Miller:	{001}	{9.4.48}	{949}	{944}	{940}
	Goldschmidt:	0	$\frac{1}{2} \frac{2}{3}$	$1 \frac{1}{3}$	$\frac{2}{3} 4$	$\frac{2}{3} \infty$
		$\frac{p}{4-p} = 0$	$\frac{2}{1}$	$\frac{4}{3}$	∞ .	

Die Formen dieser Zone erscheinen sämtlich unsicher. {9.4.48} und {949} angegeben bei Shepard (Am. J. Sci. 12, 244. 1851) und bei Dana-Teschemacher (Am. J. Sci. 12, 397. 1851) ohne nähere Angaben.

{944} wurde von F. Ulrich zitiert (Rozprawy Ceske Akad. 34. Kl. 2 Nr. 8. 1922, 4), der darüber folgendes schreibt: »Die neue Fläche {944} zeigte sich an zwei Kristallen, dabei wurde folgendes

gemessen:		berechnet:	
φ	ϱ	φ	ϱ
69° 27'	69° 42'	69° 29'	69° 39'.

8.

Formen	Miller:	{001}	{316}	{324}	{322}	{320}
	Goldschmidt:	0	$\frac{1}{2} \frac{1}{3}$	$\frac{2}{3} \frac{1}{2}$	$\frac{2}{3} 4$	$\frac{2}{3} \infty$
		$q = 0$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	4	∞ .

9.

Formen	Miller:	{001}	{5.4.40}	{544}	{543}
	Goldschmidt:	0	$\frac{1}{2} \frac{2}{3}$	$\frac{2}{3} 4$	$\frac{2}{3} \frac{1}{3}$

Diese wenig entwickelte Zone ist durch vizinale Formen ausgezeichnet. {544} und {543} wurden beide von Ch. Palache (Rosenbusch, Festschr. 1906, 315) gefunden, der darüber folgendes mitteilt:

»E {544} — nicht wie dort angegeben {554} — was found on two crystals with small but distinct faces. The agreement with calculated value is fair and the form seems well established.

	φ	ϱ
Measured (Average of two)	50° 37'	64° 48'
Calculated	49 55	64 23.

»F {543} appeared as a single large but somewhat dull face on one crystal. As the position is good and the symbol simple it seems to be a good form.

	φ	ϱ
Measured	56° 02'	66° 22'
Calculated	56 03	66 05.

10.

Formen	Miller:	{001}	{3.4.42}	{349}	{343}	{342}
	Goldschmidt:	0	$\frac{1}{2} \frac{1}{3}$	$\frac{1}{3} \frac{1}{3}$	$4 \frac{1}{3}$	$\frac{2}{3} 2$
		$p = 0$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	4	$\frac{2}{3}$.

Die Zone ist wenig entwickelt.

11.

Formen	Miller:	{001}	{124}	{122}	{124}	{240}
	Goldschmidt:	0	$\frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 4$	42	2 ∞
		$q = 0$	$\frac{1}{2}$	4	2	$\infty = \text{Normalreihe } 2.$

12.	Formen	Miller:	{004}	{134}	{132}	{130}
		Goldschmidt:	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	∞
			0	$\frac{1}{2}$	4	∞ .

Die Zone ist schwach entwickelt.

13.

Formen	Miller:	{104}	{3.4.12}	{124}	{134}	{040}
	Goldschmidt:	$\frac{1}{4}$ 0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0 ∞
	$q = 0$		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	∞
$\frac{v}{4-v} = 0$			$\frac{1}{2}$	4	3	∞ .

Die Zone ist wenig entwickelt.

14.

Formen

Miller:	{102}	{9.4.18}	{326}	{7.5.14}	{5.4.10}	{112}	{234}	{122}	{132}	{142}	{040}
Goldschm.:	$\frac{1}{2}$ 0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0 ∞
$q = 0$		$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	4	$\frac{2}{3}$	2	∞
$\frac{v}{4-v} = 0$		$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	4	3	∞	0	$\frac{1}{2}$	4 ∞
$= q - 1.$											

Die Formen {9.4.18} und {7.5.14}, entsprechend den Zahlen $\frac{2}{3}$ bzw. $\frac{5}{3}$ passen nicht in die Reihe.

{9.4.18} erwähnt je einmal Shepard 1854 und Dana-Teschemacher 1854, nähere Angaben fehlen jedoch in ihren Arbeiten. {7.5.14} wurde fünfmal beobachtet; einmal davon von mir selbst mit folgenden Messungsergebnissen:

	φ	ϱ
gemessen:	60°53'	33°12'
berechnet:	58 59	33 12,

der Reflex war stark verschwommen. Ferner zitiert sie Schrauf 1876 einmal $\angle P \{7.5.14\} = 61^\circ 57' 32'' 54'$, weiterhin zweimal in seinem Atlas 1873 in Fig. 3 und 4. Endlich hat sie noch einmal an einem Kristall von Somerville C. Palache 1906 gefunden.

15.

Formen

Miller:	{104}	{343}	{949}	{114}	{9.10.9}	{343}	{124}	{272}	{154}	{040}
Goldschm.:	10	$4\frac{1}{3}$	$4\frac{2}{3}$	4	$4\frac{1}{3}$	$4\frac{1}{3}$	12	$4\frac{1}{2}$	15	0 ∞
$q = 0$		$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	4	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	2	$\frac{1}{2}$	5	∞
$\frac{v}{4-v} = 0$		$\frac{1}{2}$	$\frac{4}{5}$	∞	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	4	$\frac{5}{2}$	4	$\infty = q - 1.$

Auffallend sind die Formen {949} {9.10.9} {272} {154}.

{949} wurde je einmal von Shepard 1854 und von Dana-Teschemacher 1854 beobachtet.

{9.10.9} fand C. Palache 1906, der darüber folgendes aussagt: $\angle G \{9.10.9\}$ appeared as a single brilliant face on one crystal making up a large part of the termination of the crystal. Were it not for the

excellent position of the face and its splendid reflection it might be regarded as a face resulting from contact of the brookite with a quartz crystal. It is regarded as assured.

	φ	ϱ
Measured	$46^{\circ} 42'$	$56^{\circ} 57'$
Calculated	$46 \ 55$	$56 \ 56.$

{272} und {451} führt Schrauf 1876 an.

46.

Formen	Miller:	{042}	{124}	{142}	{324}	{400}
	Goldschmidt:	$0 \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4} \frac{1}{2}$	∞
	$p = 0$		$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	∞
	$2p = 0$		$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{2}$	$\infty.$

Die Zone ist wenig ausgeprägt.

47.

Formen	Miller:	{044}	{122}	{144}	{544}	{322}	{944}	{100}
	Goldschmidt:	04	$\frac{1}{2} 4$	4	$\frac{5}{4} 4$	$\frac{3}{2} 4$	$\frac{9}{4} 4$	$\infty 0$
	$p = 0$		$\frac{1}{2}$	4	$\frac{5}{4}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{9}{4}$	∞
	$\frac{v}{4-v} = 0$		4	$\infty 0$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	$\infty.$

Die Formen {544} und {944} sind unsicher, wie bereits durch die Zonen 9 bzw. 7 festgestellt worden ist.

48.

Formen	Miller:	{104}	{142}	{134}	{044}	{132}	{124}	{110}
	Goldschmidt:	40	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4} \frac{3}{4}$	04	$\frac{1}{2} \frac{3}{2}$	42	∞
	$q = 0$		$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	4	$\frac{3}{2}$	2	∞
	$\frac{v}{4-v} = 0$		4	3	$\infty 0$	$\frac{1}{2}$	4	$\infty = v - 4.$

49.

Formen	Miller:	{144}	{324}	{102}	{124}	{146}	{044}	{224}	{120}
	Goldschmidt:	4	$\frac{3}{4} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{4} \frac{1}{2}$	$\frac{1}{6} \frac{2}{3}$	04	2	2∞
	$2v = 2$		$\frac{3}{2}$	4	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$0 0$	4	$\infty = v - 4$

20.

Formen	Miller:	{024}	{142}	{124}	{342}	{784}	{324}
	Goldschmidt:	02	$\frac{1}{2} 2$	42	$\frac{3}{2} 2$	$\frac{7}{4} 2$	2
	$p = 0$		$\frac{1}{2}$	4	$\frac{3}{2}$	$\frac{7}{4}$	2.

Als unsicher erscheint die auffallende Form {784}, die von N. v. Kokscharow 1853 2, 275 erwähnt wird: es finden sich in kleinen Flächen $u = 2\check{P} \frac{3}{4}$. Diese letzteren stumpfen nämlich die Kombinationskanten zwischen den Flächen $r = 2P$ {224} und $k = 2\check{P} \frac{1}{4}$ {342} ab.

784 : 024 ungefähr $137^{\circ} 30'$ (errechnet: $137^{\circ} 25' 15''$)

784 : 124 „ 165 02 „ : 465 07 24)

784 : 224 „ 176 22 „ : 476 10 42)

784 : 144 „ 165 23 „ : 465 28 48) ϵ .

Ergänzend dürfte wohl noch erwähnt werden, daß die Zonen bei Brookit fast durchweg schwach besetzt sind.

Tabelle 48.

d. Winkeltabelle der in »V. Goldschmidt, Winkeltabellen der Kristallformen« nicht enthaltenen Brookitformen.

Nr.	Symbol $p \quad q$	Miller	φ	ϱ	ξ_0	η_0	ξ	η	x (Prismen) $x:y$	y	$d=\operatorname{tg} \varrho$
49.	$\frac{2}{3} \infty$	23.4.0	81° 40'	90° 00'	90° 00'	90° 00'	81° 40'	8° 20'	25,8094	∞	∞
50.	$\frac{2}{3}$	230	38 23	90 00	90 00	90 00	38 23	51 37	2,2443	∞	∞
51.	$0 \frac{2}{3}$	025	0 00	20 42	0 00	20 42	0 00	20 42	0	0,3778	0,3778
52.	$0 \frac{4}{3}$	041	0 00	75 11	0 00	75 11	0 00	75 11	0	0,3778	0,3778
53.	$1 \ 0$	401	90 00	48 18	48 18	0 00	48 18	0 00	1,1222	0	1,1222
54.	$\frac{1}{3} \frac{2}{3}$	446	16 32	33 18	10 36	32 12	9 00	31 43	0,1870	0,6296	0,6568
55.	$\frac{1}{3} \frac{1}{3}$	5.13.17	24 34	38 27	18 16	35 50	14 59	34 27	0,3300	0,7222	0,7940
56.	$\frac{1}{3} \frac{1}{3}$	9.22.30	25 55	37 36	18 36	34 42	15 28	43 53	0,3366	0,6926	0,7702
57.	$1 \ \frac{1}{3}$	9.10.9	46 55	56 56	48 18	46 23	37 44	34 55	1,1222	1,0493	1,5368
58.	$\frac{1}{2} \frac{2}{3}$	5.4.10	56 03	34 04	29 18	20 42	27 42	18 14	0,5611	0,3778	0,6764
59.	$\frac{5}{6} \ 1$	544	56 03	59 24	54 31	43 21	45 34	28 04	1,4025	0,9444	1,6910
60.	$\frac{5}{6} \ \frac{1}{2}$	543	56 03	66 05	64 52	51 33	49 19	30 42	1,8708	1,2592	2,2546
61.	$\frac{2}{3} \ \frac{1}{2}$	324	60 42	43 58	40 05	25 17	37 16	19 52	0,8416	0,4722	0,1782
62.	$\frac{5}{6} \ 1$	944	69 29	69 39	68 24	43 22	61 25	19 09	2,5248	0,9444	2,6956
63.	$1 \ \frac{1}{3}$	313	74 20	49 22	48 18	17 28	46 57	11 49	1,1222	0,3148	1,1926
64.	$\frac{5}{6} \ \frac{1}{2}$	5.14.4	23 00	74 26	54 31	73 10	22 06	62 28	1,4027	3,3055	3,5906

Nach Fertigstellung dieser Arbeit wurde durch die feinbaulichen Untersuchungen von A. Schröder 1928 und L. Pauling und J. H. Sturdivant 1928 festgestellt, daß das durch Winkelmessungen mit dem Reflexionsgoniometer angenommene Achsenverhältnis 0,8416:1:0,9444 dem feinbaulichen Achsenverhältnisse 1,668:1:0,947, also dem zweifachen Wert für die a -Achse entspricht. Diesem Achsenverhältnis lassen sich die kristallographischen Indizes der äußeren Kristallflächen dadurch anpassen, daß $\{hkl\}$ zu $\{2hkl\}$ gemacht wird. Somit würden die in Tabelle 13 aufgeführten Hauptformen für Brookit folgende Symboländerungen erfahren:

I_m	I_f	I_m	I_f	I_m	I_f	I_m	I_f
100	100	104	102	112	212	342	321
140	210	010	010	410	810	326	313
122	111	210	410	111	211	7.5.44	14.5.44
001	001	043	043	121	221	134	234
021	021	402	101	322	311	5.44.48	579

I_m = morphologische Indizes; I_f = feinbauliche Indizes.

In den kristallographischen Winkeltabellen von V. Goldschmidt treten dann als Änderungen ein:

$$\begin{array}{l}
 a = 0,8416 \mid \lg a = 992\,514 \mid \lg a_0 = 994\,995 \mid \lg p_0 = 005\,005 \mid a_0 = 0,8944 \mid p_0 = 1,1222 \\
 \text{wird:} \\
 a = 1,6832 \mid \lg a = 922\,358 \mid \lg a_0 = 925\,096 \mid \lg p_0 = 974\,904 \mid a_0 = 1,7823 \mid p_0 = 0,5644
 \end{array}$$

Andere Änderungen treten dort, bis auf die Indizes nicht ein. Ebenso verschiebt sich die Diskussion der Zonen nach dem Goldschmidt-schen Komplikationsgesetz nicht. Bis auf die Zone $\{021:421\}$, deren Indizierung einfacher wird, ist eine Vereinfachung der Indizes nicht zu beobachten. Anders liegt es bei der Brookitvarietät »Arkansit«, wo die Hauptform $\{122\}$ zu der Pyramide $\{111\}$ wird.

II. Optik.

a) Achsenwinkelmessungen.

Besonderes Interesse beanspruchen die optischen Verhältnisse des Brookit. Bekanntlich liegt bei ihm im sichtbaren Spektralgebiet die 1. Mittellinie stets in der kristallographischen a -Achse, die optische Achsenebene ist für langwellige Strahlen parallel $\{001\}$, für blaues Licht jedoch ändert sie sich in eine parallel $\{010\}$; es besteht also eine Achsenwinkeldispersion in zwei Hauptebenen, dabei sind die Achsenwinkel mit Wellenlänge und Temperatur überaus variabel. Nach Beer und Descloizeaux liegen die Ebenen der optischen Achsen für Brookit von Snowdon und Oisans für alle Farben parallel $\{001\}$. Schrauf 1877 nimmt hierzu an, daß es sich möglicherweise um ein nur scheinbar exzeptionelles Verhalten handelt, welches mit der Absorption der Strahlen — von Grün angefangen — zusammenhängt. Feststehend ist jedenfalls, daß sowohl morphologisch als auch optisch nicht alle Brookit-varietäten gleichwertig sind, und in der Tat ergeben die aus der Literatur bekannten Achsenwinkelmessungsergebnisse sehr starke Abweichungen voneinander. Es wurden deshalb an dem zur Verfügung stehenden Brookitmaterial Neumessungen von Achsenwinkeln angestellt, die sich an den tafelförmigen Kristallen leicht durchführen lassen. Hierbei zeigte sich, daß bei verschiedenen Individuen *et. par.* nur eine annähernde Gleichheit der Achsenwinkel zu erkennen ist; bei den Brookiten der vorliegenden Sammlung variierte die »Einachsigkeitsstelle« zwischen $\lambda = 562$ und 546μ . Eine Beziehung zur Farbe und dem daraus wohl zu erschließenden Eisengehalt ließ sich nicht feststellen. An einem besonders gut ausgebildeten und wenig getrübbten Kristall, der dann zu allen weiteren optischen Untersuchungen Verwendung fand, wurden ausführliche Messungen gemacht, deren Ergebnisse einen guten Mittelwert zu den bisher bekannten darstellen.

Tabelle 19.

Achsenwinkel $2E$ für Brookit.

λ 680	660	640	620	600	580	570	} $2E$ in $\{001\}$
$58^{\circ}54'$	$54^{\circ}58'$	$50^{\circ}44'$	$44^{\circ}57'$	$37^{\circ}33'$	$27^{\circ}48'$	$24^{\circ}20'$	
λ 555,5							
$2E = 0$							
λ 540	520	500	480				} $2E$ in $\{010\}$
$29^{\circ}39'$	$44^{\circ}58'$	$58^{\circ}33'$	$72^{\circ}30'$				

Fig. 15 gibt eine graphische Darstellung der Tabelle 19, ferner sind die übrigen aus der Literatur bekannten Messungen mit eingetragen, die mehr oder weniger von dem theoretischen Verlauf (senkrecht durchschneiden der Koordinate $2E = 0^\circ$) abweichen.

A. Schröder 1928 hat ferner Messungen bei verschiedenen Wellenlängen und verschiedenen Temperaturen ausgeführt und dabei festgestellt, daß die Einachsigkeitsstelle mit steigender Temperatur deutlich nach dem kurzwelligen Ende des Spektrums hinwandert, Feststellungen, die sich vollkommen mit den von Rinne am Brookit vom Maderanertal früher angestellten (noch unveröffentlichten) Versuchen decken. In Fig. 16 werden die Ergebnisse von F. Rinne¹⁾ vereint mit denen von A. Schröder graphisch dargestellt.

b) Absorption und Pleochroismus.

Zum Zwecke der Farbuntersuchung wurden einige spektral-photometrische Messungen durchgeführt, die mittels des Spektrodensographen nach Goldberg über das Wellenlängenbereich $700-420 \mu\mu$ ausgedehnt werden konnten²⁾.

Vorversuche im polarisierten Lichte zeigten, daß in Richtung der kristallographischen a -Achse kein deutlich meßbarer Pleochroismus bei der untersuchten hellbraunen Brookitvarietät besteht. Die Messungen wurden daher in unpolarisiertem Licht durchgeführt. Die aus dem Spektrodensogramm ermittelten Durchlässigkeitszahlen für den auch allen übrigen Messungen zugrunde gelegten Kristall sind in Tabelle 20 unter a aufgeführt; Dicke des Kristalls $0,377$ mm. Zwei weitere Kristalle

1) Für die Erlaubnis zur Publikation ist der Verfasser Herrn Geheimrat Rinne zu Dank verpflichtet.

2) Für die Ermöglichung der Messungen an dem damals noch nicht im Handel befindlichen Instrument bin ich der Firma Zeiss-Ikon, Dresden, insbesondere Herrn Dr. Schering zu großem Danke verpflichtet, ebenso Herrn Dr. Rösch für die Ausführung der Messung. Über das Instrument selbst und seine Benutzung siehe E. Goldberg (Melliands Textilberichte 1927, 5) oder F. Rinne und S. Rösch (N. Jb. Min. B.-B. 57 A, 823. 1928).

(Dicke 0,156 mm und 0,243 mm) wiesen durchaus den gleichen Spektralverlauf auf, während ein rotbraun aussehender Kristall (Dicke 0,392 mm) die in der Tabelle 20 unter *b* verzeichneten Werte ergab.

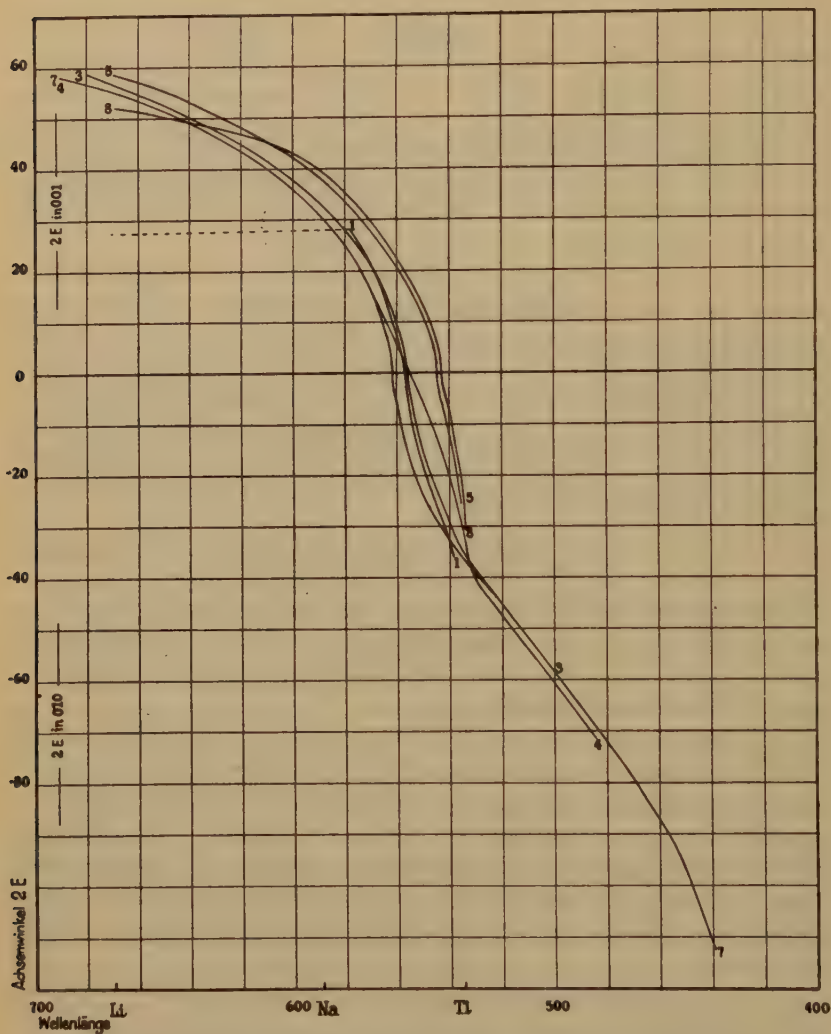


Fig. 15. Spektraler Verlauf der Achsenwinkel $2E$ für Brookit. Maderanertal (Schweiz). 4. Schrauf 1877. (Der schraffiert verbundene Wert für L_d -Licht beruht wohl auf einem Irrtum.) 2. Rinne, siehe Fig. 16. 3. Arnold (diese Arbeit). Tirol. 4. Lippich und Zepharovich 1883. Tremadoc. 5. Zepharovich 1883. 6. Grailich und Lang 1857: »Rot ca. 65° , Grün ca. -40° «. 7. Rösch und Stürenburg (Z. Krist. 65, 588. 1927). Ernée. 8. Vandernotte 1910.

Tabelle 20.

Transparenzen bei zwei verschieden gefärbten Brookitplatten.

λ	a $d = 0,377 \text{ mm}$	b $d = 0,392 \text{ mm}$	λ	a $d = 0,377 \text{ mm}$	b $d = 0,392 \text{ mm}$
700	0,063	—	540	0,048	0,089
680	0,059	0,468	520	0,045	0,044
660	0,056	0,458	500	0,043	0,020
640	0,050	0,427	480	0,040	0,010
620	0,046	0,398	460	0,008	
600	0,039	0,355	440	0,005	
580	0,032	0,289	400	0,002	
560	0,022	0,170			

Um aus den Zahlen der Tabelle für jede Kristalldicke die Durchlässigkeit errechnen zu können, mag man Formeln verwenden, wie sie z. B. Ehlers¹⁾ darlegte; von großer Bequemlichkeit und Übersichtlichkeit ist jedoch ein graphisches Verfahren²⁾, für welches in Fig. 17 ein Beispiel gezeigt ist: Abszissen = Kristalldicken; Ordinaten = Durchlässigkeiten (Transmission T) in logarithmischem Maßstabe. Jede der Schaulinien stellt den Verlauf der Durchlässigkeit für eine bestimmte Wellenlänge dar; daß es sich bei der in Rede stehenden Darstellung um gerade Linien handelt, ergibt sich aus der mathematischen Beziehung:

$$T = 10^{-Ed} \text{ oder:}$$

$$\log T = -Ed$$

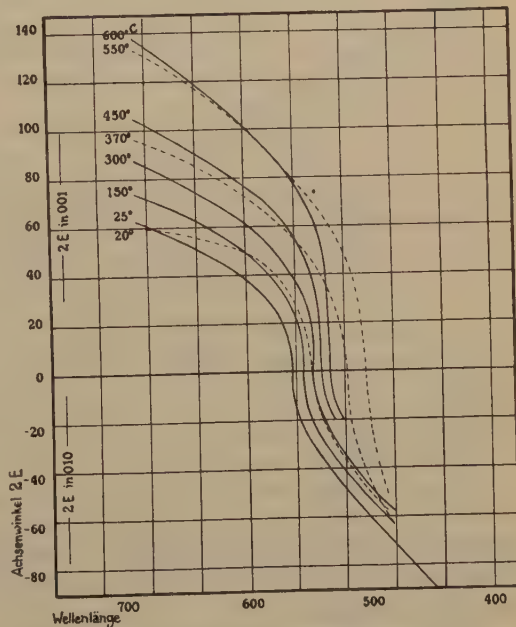


Fig. 16. Änderung des Achsenwinkels $2E$ mit der Wellenlänge bei verschiedenen Temperaturen. — — — Messungen F. Rinne. — — — A. Schröder.

1) N. Jb. Min. B.-B. 11, 276. 1897.

2) Siehe z. B. bei S. Rösch, Fortschr. d. Min. 13, 487. 1929.

(es bedeutet $T = \frac{I}{I_0}$ das Verhältnis der austretenden zur eintretenden Intensität bei der planparallel vorausgesetzten Kristallplatte; d ist dabei die Dicke, E der Extinktionskoeffizient). Wie bei Ehlers auseinander-gesetzt, stellt der Ausdruck E nicht auch den Gesamtlichtverlust dar, da ein gewisser vom Brechungsquotienten abhängiger Prozentsatz des auftreffenden Lichtes an den beiden Grenzflächen des Kristalles reflek-tiert wird. Dieser Reflexionsverlust ist bei Brookit für alle Farben sehr beträchtlich (etwa 33%). Da er bei jeder Dicke in Rechnung zu setzen ist, erklärt es sich, daß die Kurven für die Dicke 0 nicht $I = I_0$ er-

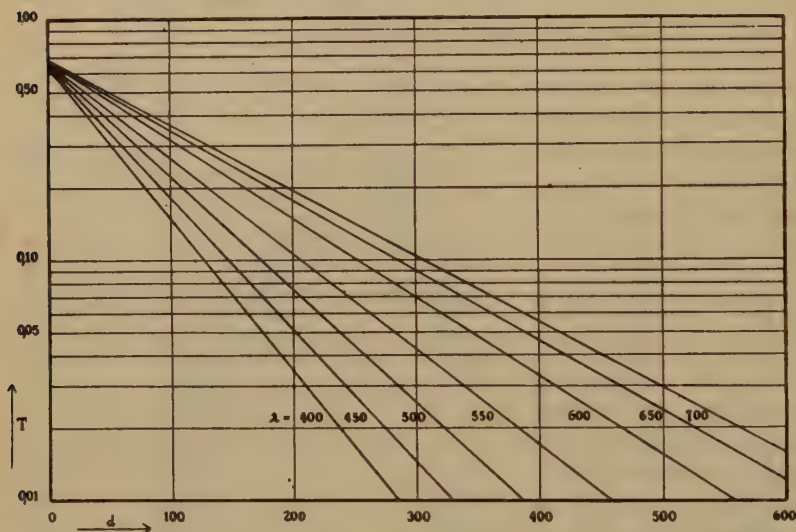


Fig. 17. Lichtdurchlässigkeit von Brookit für 7 verschiedene Wellenlängen.

geben; die verschiedene Lage dieser Anfangspunkte für verschiedene Wellenlängen (Fig. 17) ist durch die Verschiedenheit der Brechungs-quotienten bestimmt.

Auf Grund der in dieser Figur niedergelegten Daten ist es nun mög-lich, auch die Absorptionsfarbe für Brookit rechnerisch zu erfassen. Dies wurde wieder für das allen Messungen zugrunde gelegte Indivi-duum durchgeführt. Es ist dazu nötig, für eine Anzahl von Dicken den spektralen Intensitätsverlauf zu ermitteln (vgl. Rösch l. c.). Die Ordina-ten eines jeden solchen Absorptionsspektrums werden sodann mit den Grundempfindungskoeffizienten (Rot = r , Grün = g , Blau = b) multipli-ziert, und für die resultierenden Grundempfindungskurven die Flächen-inhalte R , G , B auf graphisch-planimetrischem oder rechnerischem Wege

bestimmt. Setzt man die Summe $\mathfrak{S} = \mathfrak{R} + \mathfrak{G} + \mathfrak{B} = 100$, so ergeben sich die prozentualen Beteiligungen der drei Grundempfindungen an der Durchsichtsfarbe der betreffenden Dicke. Diese Werte lassen sich graphisch im Farbdreieck darstellen, wie in Fig. 18a geschehen ist. Über die Zahlenverhältnisse gibt die Tabelle 24 Aufschluß.

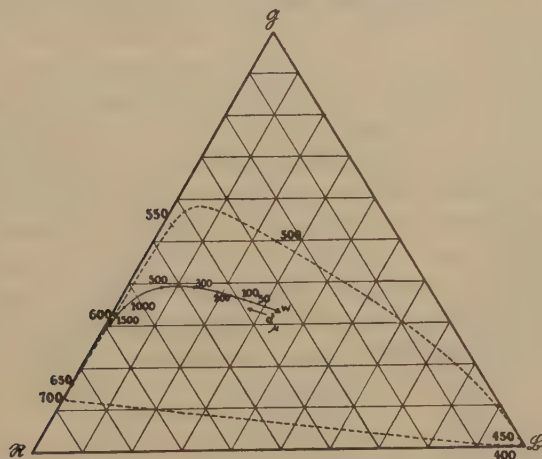


Fig. 18a. Durchsichtsfarben bei Brookit (Richtung a -Achse).

Tabelle 24.

Farben bei Brookit. Durchsichtsfarben (Richtung a -Achse).

$d\mu$	\mathfrak{R}	\mathfrak{G}	\mathfrak{B}	\mathfrak{S}	$\mathfrak{R}\%$	$\mathfrak{G}\%$	$\mathfrak{B}\%$
0	669,4	665,5	644,9	667,2	33,8	33,7	32,5
12,5	599,0	594,0	547,0	596,0	34,4	34,0	31,6
25	540,5	538,7	474,4	544,7	35,4	34,8	30,6
50	435,2	448,6	344,0	427,0	36,3	35,0	28,7
75	353,8	384,8	253,6	344,0	37,5	35,5	27,0
100	287,4	267,0	185,5	276,9	38,8	36,1	25,4
125	232,5	212,7	136,0	222,5	40,0	36,6	23,4
150	188,4	169,4	100,5	178,6	41,4	36,9	22,0
175	152,5	134,0	73,5	142,0	42,4	37,2	20,4
200	123,5	107,0	54,0	113,5	43,4	38,0	18,9
250	80,6	67,4	29,0	73,3	45,2	38,6	16,2
300	53,0	42,5	15,5	47,0	47,1	39,4	13,8
350	35,5	26,6	8,3	30,3	49,0	39,4	11,6
400	24,5	18,0	5,8	22,0	50,6	39,4	10,0
450	16,5	12,4	2,3	14,4	52,8	39,8	7,4
500	11,56	8,36	1,52	9,94	53,9	39,0	7,1
1000	2,73	1,50	0,06	2,15	63,6	34,9	1,5
1500	0,856	0,385	0	0,62	69,0	31,0	0

Die \mathcal{R} -, \mathcal{G} -, \mathcal{B} - und \mathcal{H} -Werte sind darin so bestimmt, daß für weißes Licht jeder von ihnen gleich 1000 wäre. Als Grundlage der Berechnung dienten, wie bei Rösch, die Grundempfindungswerte nach Ives; sie sind auch für die Konstruktion des Farbdreiecks maßgebend. Die Kolonne \mathcal{H}

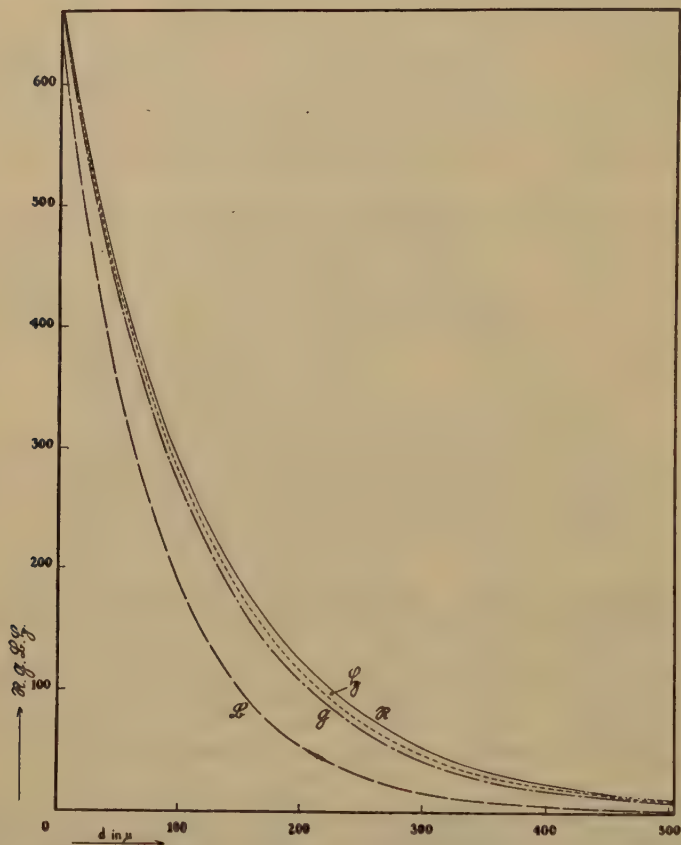


Fig. 48b. Durchsichtsfarben bei Brookit (Richtung a -Achse).

stellt die jeweilige Helligkeit der Farbe dar, sie läßt sich berechnen aus \mathcal{R} , \mathcal{G} und \mathcal{B} nach der ebenfalls auf Ives zurückgehenden Gleichung:

$$\mathcal{H} = 0,568 \cdot \mathcal{R} + 0,426 \cdot \mathcal{G} + 0,006 \cdot \mathcal{B}.$$

Im vorliegenden Falle wurde \mathcal{H} jedoch auch graphisch, genau wie \mathcal{R} , \mathcal{G} und \mathcal{B} gewonnen.

Das Ergebnis der Untersuchung ist im Farbdreieck Fig. 48a in Verbindung mit Fig. 48b zu ersehen. Schon bei der Dicke 0 würde theoretisch ein Brookitkristall infolge der für verschiedene Wellenlängen

verschieden starken Durchlässigkeit eine, wenn auch zarte Färbung, zeigen, die einen Stich ins Gelbliche besitzt. Bei wachsender Schichtdicke wächst die Farbtiefe (Sättigung) rasch, so daß bei einer Dicke von beiläufig 4 mm schon nahezu spektrale Reinheit der Farbe erreicht ist. Gleichzeitig geht der Farbton von gelb über orange allmählich nach rot über, wobei jedoch infolge der stark abnehmenden Helligkeit (Fig. 18b) statt der Farben Orange und Rot nur verschiedene Abstufungen von Braun erscheinen. Dieses Rechnungsergebnis ist in bester Übereinstimmung mit dem Befund beim direkten Betrachten der Kristalle. Die Verhältnisse sind im übrigen qualitativ genau gleich und auch quantitativ wenig verschieden von denjenigen, die Rösch beim Lausitzer braunen Biotit fand¹⁾.

Von Interesse ist noch das Ergebnis einer kleinen Rechnung, daß auch das von einer Brookitplatte nach {100} reflektierte Licht eine Färbung zeigt, die der vorhin für die Dicke 0 genannten genau komplementär ist. Die Berechnung ergab für diese »Oberflächenfarbe« bei senkrechter Inzidenz die Werte der Tabelle 22, also infolge des Überwiegens der blauen Komponente einen schwachen bläulichen Farbton.

Tabelle 22.
Reflexionsfarbe.

R	G	B	S	R %	G %	B %
330,9	334,5	353,1	332,8	32,3	32,7	35,0

Versucht man die Durchsichtsfarben des Brookit sich mittels der Blättchen des Ostwaldschen Farbatlas darzustellen, so fällt für geringe Kristalldicken leider das Fehlen sehr blasser Farbtöne in der Sammlung stark ins Gewicht; ebenso lassen sich natürlich die ganz dunklen Töne für Dicken oberhalb etwa 300 μ nicht mehr als Pigmente bei Aufsichtbetrachtung realisieren. Als ungefähre Anhalte seien einige Zahlen für das Zwischengebiet genannt (für Ostwald, Farbnormen-Atlas, 3. Aufl. 1926): Dicke 100 μ : 2 *if*, 125 μ : 2 *ig*, 150 μ : 2 *lh*, 175 μ : 2 *mi*, 200 μ : 3 *nk*, 250 μ : 4 *ol*, 300 μ : 5 *pn*.

c) Berechnung der Interferenzfarben.

Wie man aus den experimentell gewonnenen Daten der Doppelbrechung usw. die visuell beobachtbaren Farben berechnen kann, welche eine vollkommen durchsichtige Substanz in polarisiertem Lichte zeigt, hat S. Rösch²⁾ auseinandergesetzt. Es soll nun hier zum ersten Male der Versuch unternommen werden, auch an einem absorbierenden Körper

1) F. Rinne und S. Rösch, N. Jb. Min. B.-B. 57A, 823. 1928.

2) Z. Krist. 65, 680. 1927. — Fortschr. d. Min. 13, 73. 1929.

die Reihe der Interferenzfarben für wachsende Kristalldicken rechnerisch zu bestimmen. Die Berechnung wurde beschränkt auf den Fall, daß in der Richtung der kristallographischen α -Achse beobachtet wird; hierbei kommen die Doppelbrechungswerte der Brechungsquotienten α und β in Frage. Brookit ist aus zwei Gründen ein besonders interessantes Objekt für eine solche Untersuchung: erstens ist er eines der klassischen Beispiele für die anormale Dispersion der Doppelbrechung (seine diesbezüglichen optischen Konstanten sind nahezu identisch mit den von Rösch für Dibenzoylmethan gefundenen); zweitens aber werden die hierdurch bedingten Interferenzfarben ganz wesentlich durch die starke Absorption des kurzwelligen Spektralendes modifiziert.

Um die experimentellen Grundlagen zu beschaffen, wurde eine Anzahl von Brookitplättchen nach {100} zwischen + Nicols am Spektralapparat untersucht und die hierbei auftretenden dunklen Interferenzstreifen ihrer spektralen Lage nach gemessen.

Wie die Lage der Dunkelstelle im Grün sind auch die übrigen Interferenzstellen individuellen Schwankungen unterworfen, doch ist der allgemeine Spektralverlauf qualitativ wenig verschieden, daher wurde auch hier nur der eine Kristall weiterhin berücksichtigt, für den die übrigen Daten genau bekannt waren.

Die Meßresultate zeigt Tabelle 23, worin x die jeweilige ganzzahlige Nummer des Interferenzstreifens gemäß der Gleichung:

$$\text{Gangunterschied } \Gamma = \lambda \cdot x \text{ bedeutet.}$$

Die Nummer des Interferenzstreifens war im vorliegenden Falle ohne Schwierigkeiten zu ermitteln, da ja der Nullstreifen (λ 555,5) im Beobachtungsbereich enthalten ist; von hier aus wächst nach beiden Seiten des Spektrums die Doppelbrechung, damit aber auch der Gangunterschied und die Streifennummer x .

Tabelle 23.

Spektrale Dunkelstellen für Brookit, Dicke $d = 0,377$ mm.

$x =$	2	4	0	4	2	3	4	5	6
$\lambda =$	654	588	555,5	532	514	500	489	479	472

Auf Grund der vorher genannten Gleichung sowie der Tatsache, daß die Folge der Interferenzstreifen der Kristalldicke direkt proportional ist, konnte nunmehr aus den Messungen das Diagramm der Fig. 19 entworfen werden.

Um gegen das violette Spektralende hin weitere Werte zu erhalten, wurden photographische Aufnahmen mit einem Zeisschen »Handspek-

trooskop mit Kamera gemacht¹⁾, die es ermöglichten, noch bis $\lambda 446$ vorzudringen. Visuell konnte der Spektralbereich an einigen anderen Kristallen auch im Rot erweitert werden. Bei allen Kristallen wurden auch bei parallelen Nicols die Interferenzstreifen abgelesen; sie bilden insofern eine wertvolle Ergänzung, als sie an den Spektralstellen liegen,

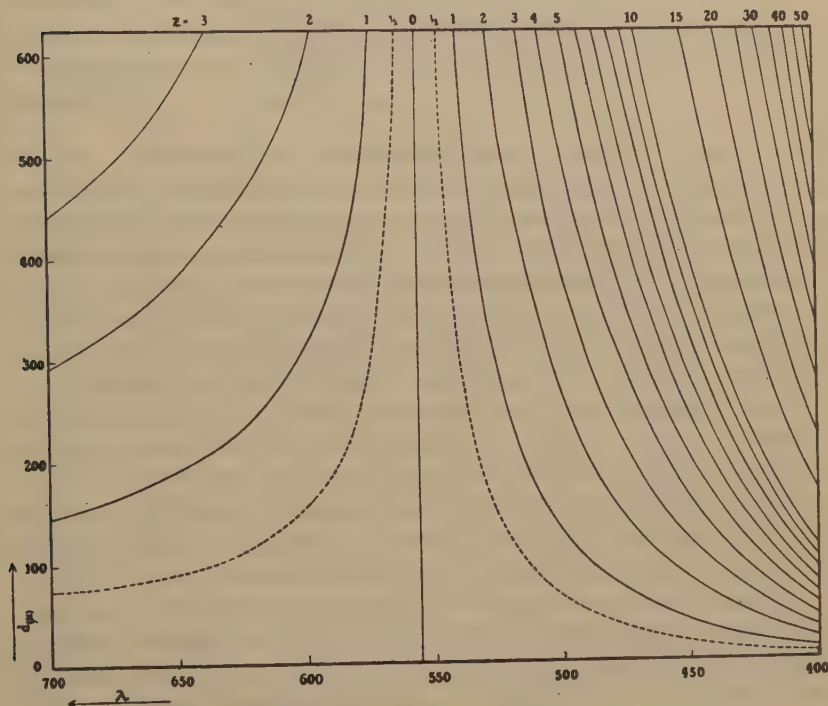


Fig. 19. Kurven der Spektralinterferenzen für Brookit.

bei denen die λ -Werte ungerade Vielfache der halben Wellenlängen sind und speziell an den Spektralenden oft noch einen Punkt festzulegen gestatten, der sonst nicht erreichbar wäre.

Die Grundgleichung

$$\Gamma = d(n_2 - n_1) = \lambda \cdot \alpha$$

erlaubt aus dem Diagramm auch auf sehr genaue Weise die Doppelbrechung $\beta - \alpha$ zu berechnen. Die Resultate, in Tabelle 24 aufgeführt,

1) Herrn Dr. F. Löwe vom Zeiss-Werk Jena sei für die freundliche Unterstützung bei der Herstellung der Spektralphotogramme auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Tabelle 24.

Doppelbrechung ($\beta - \alpha$) des Brookit.

704	0,00484	489	0,00548
680	0,00425	479	0,00635
654	0,00347	472	0,00750
641	0,00229	450	0,0144
588	0,00156	430	0,0172
555,5	0	414	0,0249
532	0,00441	(404	0,0323)
514	0,00272	(400	0,0360)
500	0,00398	(397	0,0397)

zeigen unter sich einen stetigen Verlauf der Doppelbrechung und sind im allgemeinen in sehr gutem Einklang mit den von Schröder 1928 in seiner Tabelle 17 aufgeführten entsprechenden Werten; wo größere Abweichungen auftreten, rühren sie von der naturgemäß weniger genauen Bestimmung Schröders als Differenz der gemessenen Brechungsquotienten. Die Tabelle 24 dürfte somit die Doppelbrechung $\beta - \alpha$ für Brookit ziemlich genau wiedergeben. Die drei letzten eingeklammerten Werte beruhen auf graphischer Extrapolation. Beiläufig sei noch erwähnt, daß die in die meisten Lehr- und Handbücher übernommenen, ebenfalls als Differenz erhaltenen Werte Wülfings zumal im Rot erhebliche Abweichungen zeigen. Daß sie nicht der Wirklichkeit entsprechen können, ist schon daraus ersichtlich, daß nach ihnen die Doppelbrechung von Gelb (0,0024) nach Rot (0,0010) abnehmen würde, was nicht sein kann, da ja im Grün die Null-Stelle der Doppelbrechung liegt.

In dem Diagramm der Fig. 19 stellt jede horizontale Linie das Interferenzspektrum für eine bestimmte Kristalldicke dar. Zeichnet man sich dieses auf, indem man den Stellen $x = 0, 1, 2, 3, \dots$ die Intensität 0, den Stellen $x = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ maximale Intensität, allen zwischenliegenden Werten entsprechende Intensitäten erteilt, so daß insgesamt ein sinusartiger Verlauf (mit nach Violett hin abnehmender Periode) entsteht, so hat man ein Spektrum, wie es dem Brookit zukäme, wenn er vollkommen durchsichtig wäre. Nun besitzt er aber für verschiedene Wellenlängen verschieden große Absorption; die wahre durch eine Brookitplatte hindurchgehende spektrale Intensitätsverteilung erhält man also, indem man für jede Wellenlänge die Interferenzintensität mit dem der Dicke entsprechenden Transmissionskoeffizienten multipliziert. Erstere kann aus der Fig. 17, letztere aus der Fig. 19, abgelesen werden. Allgemein stellt sich die Intensität bei einem absorbierenden Kristall dar als

$$I = I_0 \cdot T \cdot \sin^2 \left(180^\circ \frac{d(n_2 - n_1)}{\lambda} \right) = I_0 \cdot T \cdot \sin^2 (180^\circ \cdot x).$$

Auf diese Weise wurde der Intensitätsverlauf der Spektren für fünfzehn verschiedene Dicken berechnet und aufgezeichnet. Diese Spektren bildeten die Grundlage für die Farbenanalyse, denn von nun an schließt sich das Vorgehen ganz an die von Rösch in der oben zitierten Arbeit (1927) geschilderte Methode an, unter Benutzung der Ivesschen Grundempfindungen. Es wurde also wiederum jedes der Spektren seiner ganzen Ausdehnung nach mit jeder der Grundempfindungskurven und der Helligkeitskurve multipliziert und alsdann der Flächeninhalt planimetriert. Die Gesamtergebnisse dieser Berechnung für + Nicols sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

Tabelle 25.

Farben bei Brookit.

Nicols +

<i>du</i>	R	G	B	S	R%	G%	B%
0	0	0	0	0	5,7	0,8	93,5
12,5	13,5	22,0	347,5	18,5	3,8	6,2	90,0
25	40,0	49,5	297,0	46,2	10,3	12,8	76,9
50	104,0	90,5	163,0	99,0	29,1	25,8	45,6
75	138,5	107,5	118,5	134,0	37,9	29,5	32,6
100	149,0	111,5	90,0	134,0	42,5	31,8	25,7
125	140,5	102,0	65,0	123,0	45,7	33,2	21,1
150	110,0	84,0	48,0	101,0	45,5	34,7	19,8
175	85,0	67,0	34,5	79,5	45,6	35,9	18,5
200	64,0	54,0	25,0	61,0	44,8	37,7	17,5
250	37,0	32,0	14,0	35,0	44,6	38,5	16,9
300	26,2	22,2	9,0	23,5	45,6	38,7	15,7
350	18,0	15,0	5,3	17,0	47,1	39,2	13,7
400	12,0	9,5	3,0	10,8	49,0	38,8	12,2
450	8,0	6,0	1,5	7,0	51,6	38,7	9,7
500	5,3	3,2	0,3	4,5	59,3	36,7	4,0

Wie aus der Dreiecksdarstellung Fig. 20 a ersichtlich ist, ist der Farbenverlauf ein höchst eigentümlicher und für die Substanz charakteristischer: infolge der bei allen Dicken konsequent vorhandenen Null-Stelle im Grün ist der gesamte Kurvenverlauf, insbesondere bei geringen Dicken, merklich gegen die untere Dreieckskante hin, also zu purpurverwandten Farben verschoben; bei größeren Dicken läßt der Einfluß der Null-Stelle nach, da die einzelnen Interferenzmaxima ihr immer näher rücken und zahlreicher werden. Die außerordentlich hohe Doppelbrechung im Violett hat zur Folge, daß (wie bei Toluylenol und Dibenzoylmethan-enol) bei geringsten Dicken sehr gesättigte Violett- und Blaufärbungen auftreten, da hier die Absorption noch keine erhebliche Rolle spielt. Im weiteren Verlauf der Kurve gegen dickere Schichten hin wird nun die Tendenz

der Gelbfärbung infolge der Absorption des kurzwelligen Spektralendes immer merklicher, d. h. die Kurve wird mehr und mehr nach der linken Dreiecksseite und gleichzeitig gegen den Rotpunkt hin gedrückt. Infolge der äußerst starken Dispersion der Doppelbrechung kommen Wieder-

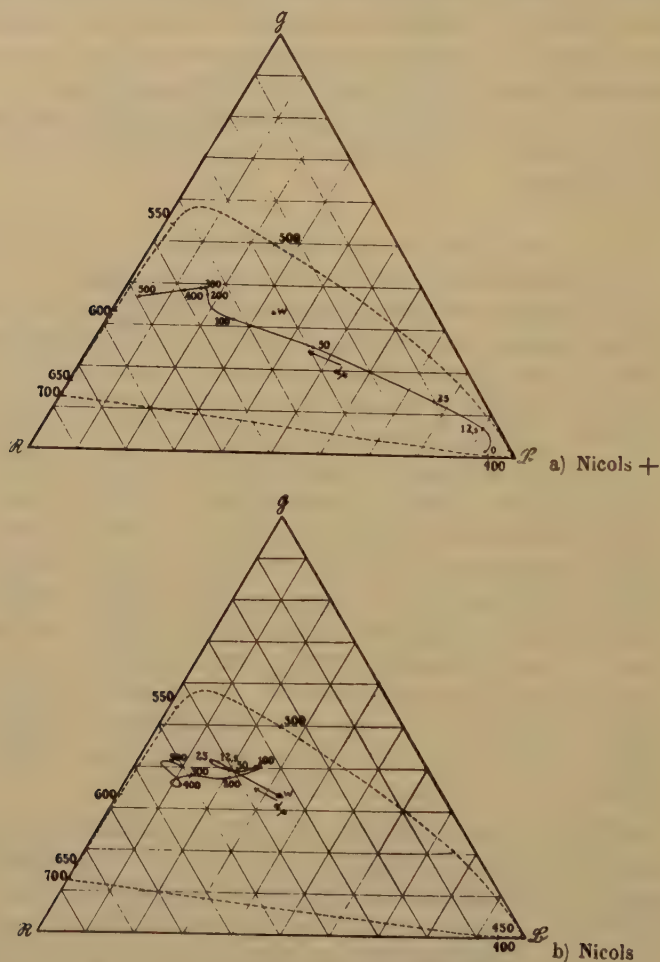


Fig. 20. Interferenzfarben bei Brookit.

holungen von »Farbenordnungen« nicht zur Erkennung. Besonders interessant ist die Beziehung der Kurve zu derjenigen der Durchsichtsfarben (Fig. 18).

Während bei ideal-durchsichtigen Substanzen die Kurve der Interferenzfarben in mehr oder weniger komplizierten Windungen den Weiß-

punkt umkreist, um schließlich (»Weiß höherer Ordnung«) in ihn einzumünden, kann man hier gewissermaßen sagen, daß der umkreiste Punkt (nämlich der, der betr. Dicke angehörige Durchsichtsfarbpunkt) längs der Kurve der Durchsichtsfarben wandert. Diese Tatsache, sowie die grünauslöschende Wirkung der spektralen Einachsigkeitsstelle macht den eigenartigen Verlauf der Interferenzfarbenkurve ganz gut verständlich. Dem praktischen Mikroskopiker sind einige Tatsachen wohlbekannt, die aus der Kurve sich erklären lassen, nämlich das völlige Fehlen der grünen Farbtöne, sowie das für Brookit ganz charakteristische Auftreten schön blauer und lachs- bis fleischfarbener Töne; ferner der ziemlich rasche Übergang ausgesprochener Interferenzfarben in das »Braun höherer Ordnung« (entsprechend dem »Weiß höherer Ordnung« farbloser Stoffe).

Nach der landläufig üblichen Bezeichnungsweise sind die Erscheinungen zwischen \parallel Nicols denen zwischen $+$ Prismen stets genau »komplementär«. Dies erfordert hier noch eine weitere kleine Betrachtung. — Unter Komplementärfarben im strengen Sinne versteht man nach Rüsck solche Farben, die gemischt den Eindruck von farblosem Weiß ergeben und deren Spektren sich gegenseitig zum Spektrum des weißen Lichtes ergänzen; solche Farben liegen in der Dreiecksdarstellung jeweils auf einer geraden Linie durch den Weißpunkt. — Es empfiehlt sich nun streng davon zu scheiden den Begriff der »Gegenfarben«, für die der letztere Satz ebenfalls noch gilt, die aber bei Mischung in passendem Mengenverhältnis nicht mehr Weiß sondern nur farbloses Grau ergeben; ihre Spektren haben zu denjenigen des Weißlichtes keine einfache Beziehung mehr. Man kann die Gegenfarben kurz definieren als solche Lichter, die in geeigneten Verhältnissen gemischt, farbloses Aussehen ergeben. Meist werden beide Begriffe vermengt, wodurch der Begriff der Komplementärfarbe ein etwas verschwommener geworden ist. In unserem vorliegenden Falle zeigt sich die Notwendigkeit einer solchen scharfen Trennung der Begriffe. — Infolge der Absorption ergänzen sich nämlich hier zusammengehörige Interferenzfarben zwischen $+$ und \parallel Nicols durchaus nicht mehr zu Weiß, sondern zu der Durchsichtsfarbe der betr. Kristalldicke. Es handelt sich also hier um eine Komplementarität besonderer Art, die nicht auf den Weißpunkt, sondern auf einen mit der Dicke wandernden Bezugspunkt bezogen ist. Die Erscheinung soll hier als »Komplementärfarben 2. Ordnung« bezeichnet werden.

Die rechnerische Ermittlung der Farben zwischen \parallel Nicols gestaltet sich analog derjenigen bei nicht absorbierenden Stoffen, wenn man die soeben genannte Einschränkung beachtet. Kennt man nämlich die Flächeninhalte der Grundempfindungskurven für die Farben bei $+$ Nicols (\mathfrak{R} , \mathfrak{G} ,

\mathfrak{B} und \mathfrak{G} in Tabelle 25) so erhält man die gewünschten Werte durch Subtraktion dieser Zahlen von den entsprechenden Größen der Durchsichtsfarben bei derselben Dicke (Tabelle 24). In der Tabelle 26 sind die so erhaltenen Zahlenwerte zusammengestellt. Wie aus dem bereits Gesagtem hervorgeht, liegen die Farbpunkte bei \parallel Nicols jeweils auf einer Geraden mit den zugehörigen Farbpunkten bei \perp Nicols und den Durchsichtsfarben; Fig. 20 b zeigt ihren etwas verworren erscheinenden Ver-

Tabelle 26.

Farben bei Brookit

Nicols \parallel

$d\mu$	\mathfrak{R}	\mathfrak{G}	\mathfrak{B}	\mathfrak{S}	$\mathfrak{R} \%$	$\mathfrak{G} \%$	$\mathfrak{B} \%$
0	669,4	665,5	644,9	667,2	33,8	33,7	32,5
42,5	585,5	569,0	229,5	577,5	42,3	44,1	16,6
25	500,5	479,2	174,4	488,5	43,6	44,4	15,0
50	334,2	328,4	184,0	328,0	39,4	39,4	24,5
75	244,8	227,3	135,4	240,0	37,2	39,4	23,4
100	138,1	155,5	95,5	142,9	35,5	40,0	24,5
125	92,0	110,7	74,0	99,5	33,6	40,5	25,9
150	78,1	85,4	52,5	77,6	36,2	39,5	24,3
175	67,5	67,0	39,0	62,5	38,9	38,6	22,5
200	59,5	53,0	29,0	52,5	42,0	37,5	20,5
250	43,6	35,4	15,0	38,3	46,4	37,6	16,0
300	26,8	20,2	6,5	23,5	50,4	37,8	12,4
350	17,5	11,6	3,0	13,3	54,4	36,4	9,5
400	12,5	8,5	2,3	11,2	52,5	35,7	11,8
450	8,5	6,4	0,8	7,4	54,4	40,8	5,4
500	6,3	5,1	4,2	5,4	50,4	40,6	9,3

lauf. Zu beachten ist bei ihnen das anfängliche Überwiegen grünlicher Farbtöne, während bei größerer Dicke auch diese Kurve bald der Verschiebung nach Gelb-Orange-Rot unterliegt. Sie windet sich in Gemeinsamkeit mit der Kurve der Fig. 20 a um die Durchsichtsfarbenkurve (Fig. 18 a).

Zur Vervollständigung der Darstellung sieht man in den Fig. 24 a und b den Verlauf der drei Grundempfindungskomponenten und der Helligkeit bei wachsender Kristalldicke wiedergegeben. In die Augen springend ist hierbei die fast völlige Überwältigung jeglichen periodischen Schwankens der Funktionen durch die rapide Intensitätsabnahme, mitbedingt natürlich durch die starke Dispersion der Doppelbrechung. Interessant ist ferner noch das grundverschiedene Verhalten der Blaukurve gegenüber den anderen, welches dadurch verursacht ist, daß das Maximum der blauen Grundempfindungskurve von der Wellenlänge $555,5 \text{ \AA}$

aus nach dem stark doppelbrechenden violetten Spektralende hin liegt, während R, G und B gemeinsam ihre Maxima auf der weniger extremen roten Seite besitzen.

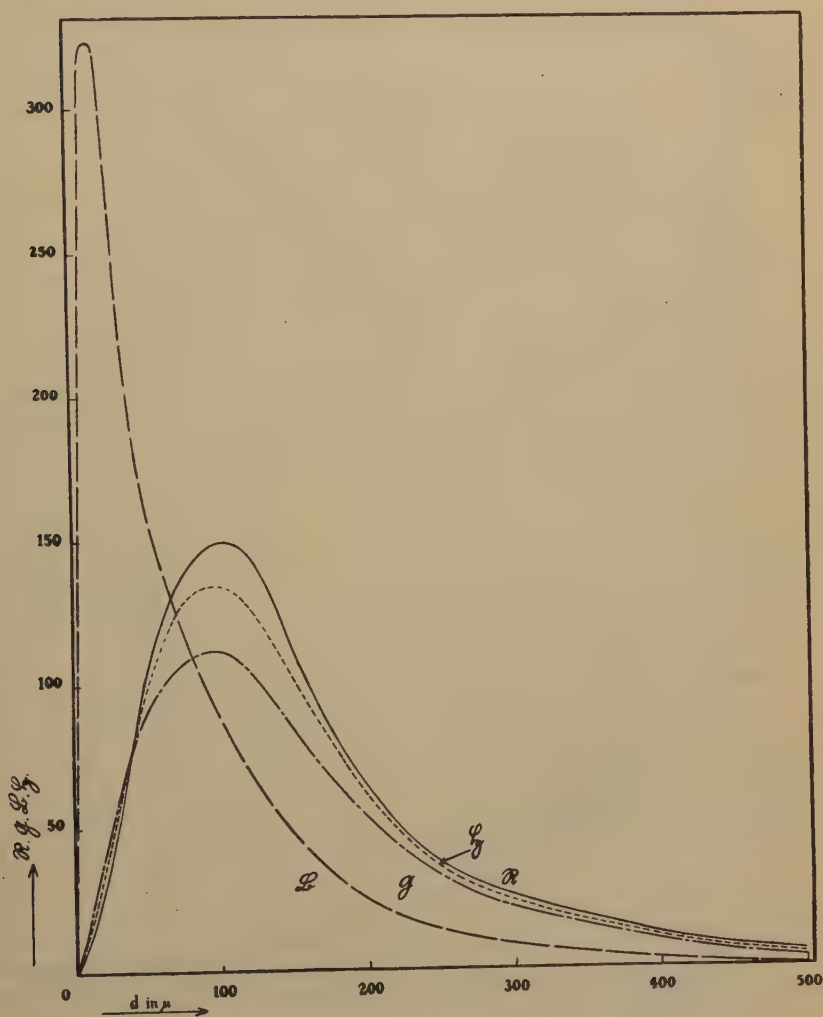


Fig. 24 a. Interferenzfarben bei Brookit bei wachsender Dicke.
Nicols +.

Zum Schlusse mögen die Fig. 22a und b noch den prozentualen Verlauf der drei Grundempfindungen für die Farben bei + und || Nicols zeigen. Hinsichtlich des Farbenverlaufes ersieht man aus ihnen das

gleiche wie aus den Dreiecksdarstellungen, noch deutlicher aber als dort zeigt sich hier die geringe Tendenz zur Bildung periodischer Schwankungen. In beiden Bildern wächst mit steigender Kristalldicke die rote.

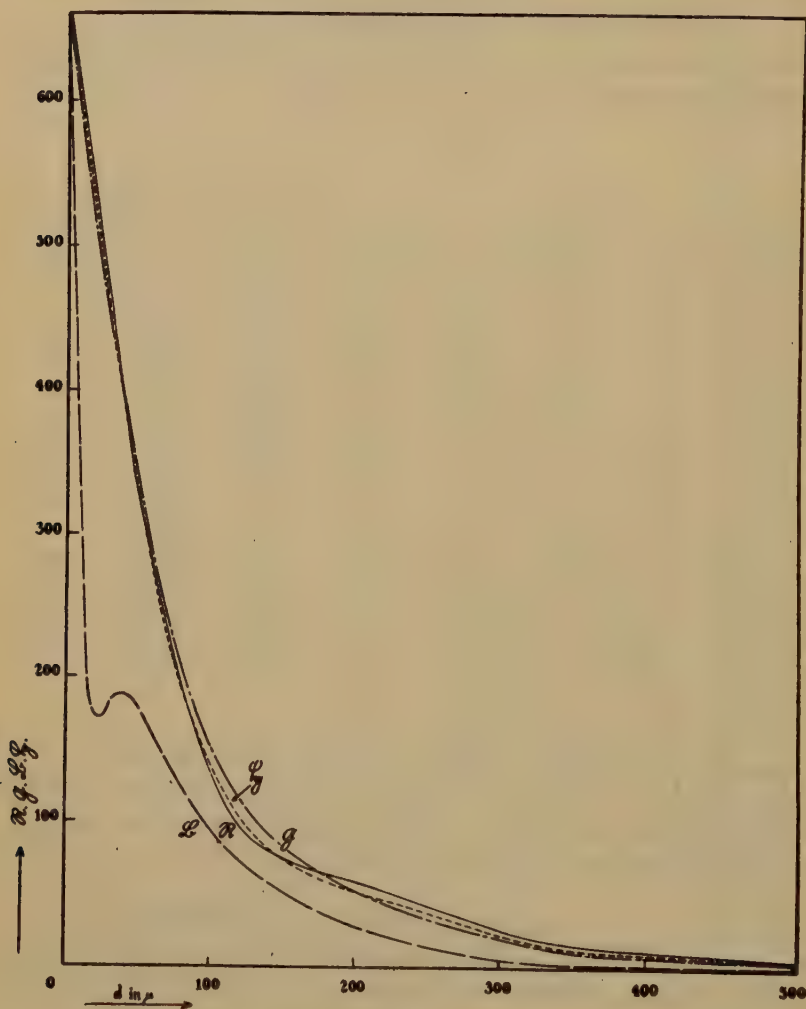
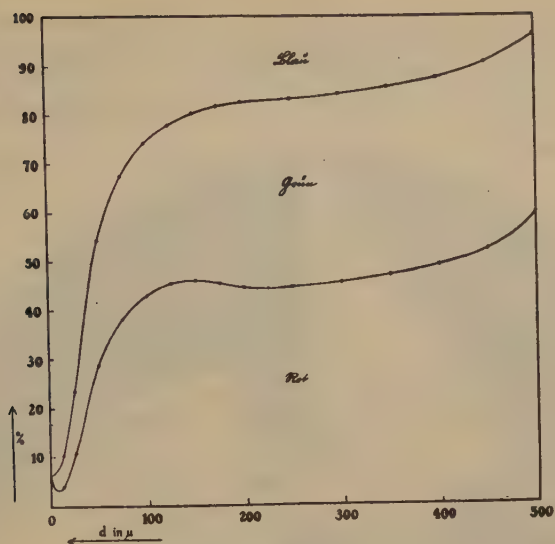
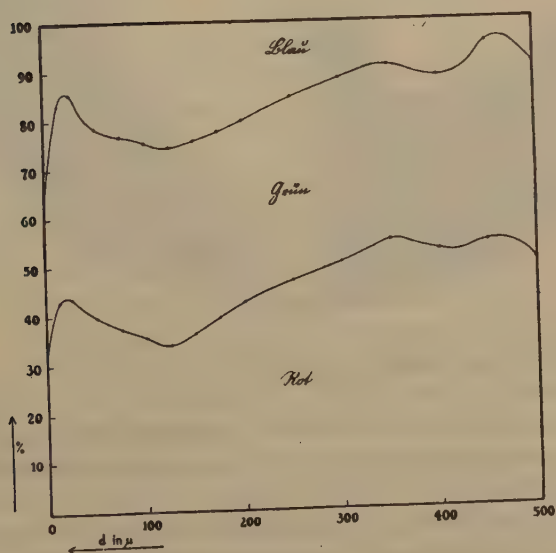


Fig. 24 b. Interferenzfarben bei Brookit bei wachsender Dicke.
Nicols \parallel .

Komponente auf Kosten zuerst der blauen, dann allmählich auch der grünen Komponente, entsprechend der Verschiebung des Farbtones zuerst nach Gelb, dann nach Rot.



a) Nicols +.



b) Nicols ||.

Fig. 22. Interferenzfarben bei Brookit.

Reproduzierung der Farben.

Die berechneten Interferenzfarben lassen sich nun nach S. Rösch¹⁾ wiedergeben, und zwar durch ein Vermischen dreier willkürlich gewählter Eichfarben. Es wurden von ihm auf der Tagung der Deutschen Mine-



Fig. 23. Interferenzfarben, Nicols +. Dicken 0—400 μ .
(Ostwald-Farbentripel 5 pa, 23 pa, 43 pa.)

ralogischen Gesellschaft 1928 in Hamburg am Farbkreis eine Reihe von Farbscheiben vorgeführt, darunter auch eine mit den Brookitfarben bei + Nicols (Fig. 23).

Aus den gemessenen Werten der Tabelle 25 waren die Werte *RGB* für verschiedene Kristalldicken (Gangunterschiede) zur Herstellung der Farbscheibe errechnet worden (Tabelle 27).

¹⁾ S. Rösch, Vortragsreferat. Fortschritte der Min., Bd. 13 (1929) pag. 58.

Tabelle 27.

Interferenzfarben, auf das Tripel Ostwald 5 pa (=R) 23 pa (=G) 43 pa (=B) (aus Ivesschen Grundempfindungswerten berechnet) bezogen. Nicols +.

$d\mu$	R	G	B	Schwarz
0,0				0
12,5	— 2,4	— 10,4	100,0	9,4
25,0	— 0,2	— 2,3	90,9	20,7
37,5	10,0	4,3	65,0	27,9
50,0	24,0	6,3	44,8	26,8
75,0	36,4	8,3	28,8	24,5
100	47,3	8,7	19,5	39,4
125	40,9	7,5	12,2	53,9
150	29,2	8,6	8,3	65,4
175	21,2	7,9	5,5	74,7
200	13,6	8,2	3,5	85,6
250	7,3	5,2	1,9	89,9
300	5,5	3,5	1,1	93,3
350	3,9	2,3	0,5	95,7
400	2,9	1,3	0,1	97,4
450	2,2	0,7	0	98,0
500	1,9	0,1	— 0,2	

III. Zusammenfassung.

1. Morphologie.

Kristallwinkelmessungen am zweikreisigen Goniometer nach V. Goldschmidt ergaben für die Brookite der vorliegenden Sammlung vom Maderanertal (Schweiz) die Formen {001} {010} {100} {410} {940} {210} {110} {120} {021} {104} {112} {122} {134} {7. 5. 14} und als neue Form {5. 14. 4}. Davon sind die Formen {001} {100} {110} {021} {104} {112} {122} bei vier verschiedenen Untersuchungen des Brookit vom Maderanertal regelmäßig beobachtet worden.

Für die häufig festgestellte Riefung der Endfläche {001} ergaben die Messungen klar den Beweis, daß es sich um eine oscillatorische Kombination von {001} mit {104} handelt. Eingehendere Untersuchungen der Riefung auf {100} am Goniometer zeigten, daß die Prismenzone von einem kontinuierlichen Lichtzug durchlaufen wird, aus dem hin und wieder Verstärkungen sich erkennen lassen, die als größere Vizinalen von {100} anzusprechen sind. Das Kontinuum des Lichtzuges selbst setzt sich einerseits aus zahllosen Reflexen feinsten Vizinalflächen zu {100}, andererseits aus Beugungslicht, das von diesen verschiedenen schmalen Lamellen hervorgerufen wird, zusammen. {110} und {010} haben nur geringe Tendenz zur Vizinalenbildung.

Gleich anderen Beobachtern konnte auch bei der vorliegenden Sammlung von Brookiten eine Einteilung in drei Haupttypen von Individuen vorgenommen werden, die sich durch Ausbildung, Größe, Farbe und den bei Brookit bereits schon öfter erwähnten dunklen Figuren im Kristallinneren deutlich voneinander unterscheiden. Eine genaue Bestimmung der dunklen Figuren war nicht möglich.

Weiter wurden die gefundenen Varietäten von Brookit nach Vorschlägen von V. Goldschmidt und P. Niggli mit den bekannten Kombinationen aller Fundorte verglichen, um daraus die

a) relative Häufigkeit H (Tabelle 7),

b) Fundortspersistenz F (Tabelle 9),

c) Kombinationspersistenz P (Tabelle 10) der einzelnen Formen errechnen zu können. Dabei wurden diese Untersuchungen für die Brookit-varietät »Arkansit« getrennt angestellt (Tabelle 8, 11). Die so gefundenen Werte H, F, P der Formen von Brookit und Arkansit wurden zur Aufstellung einer Rangordnung herangezogen (Tabelle 13). Aus den Werten wurde dann ferner die Bestimmung der Hauptzonen vorgenommen.

In einer Diskussion der Zonen wurde nach dem Goldschmidtschen Komplikationsgesetz eine Unterteilung in sichere Formen und unsichere Formen bzw. Vizinalen durchgeführt. Bei einem Vergleich der vier Gruppen von wichtigsten Formen (Tabelle 13) mit den sicheren Formen (Tabelle 16) zeigt sich, daß nur die charakteristischen Ergänzungsformen {7. 5. 44} und {5. 44. 48} unter die unsicheren Formen gehören. Beide verdanken ihre Zugehörigkeit zur Gruppe 4, der sie (s. Tabelle 12) als geringste Werte angehören, dem hohen F -Wert.

2. Optik.

Zunächst wurden Achsenwinkelmessungen angestellt, da die aus der Literatur bekannten Ergebnisse sehr starke Abweichungen voneinander ergaben. In der Tat konnte festgestellt werden, daß auch innerhalb der vorliegenden Sammlung selbst in äußerlich gleichartigen Individuen nur eine annähernde Gleichheit der Achsenwinkel zu erkennen ist. Die in Tabelle 19 angeführten Messungsergebnisse dürften zu den bisher bekannten einen guten Mittelwert darstellen. Bisher unveröffentlichte Messungen des Achsenwinkels $2E$ bei verschiedenen Temperaturen von F. Rinne wurden mit Ergebnissen von A. Schröder verglichen.

Zum Zwecke der Farbuntersuchung wurden mittels eines Spektrosographen nach Goldberg über das Wellenlängenbereich 700—420 $\mu\mu$ spektralphotometrische Messungen ausgeführt. Die ermittelten Durchlässigkeitszahlen (Tabelle 20) wurden für die Platte a allen weiteren

Messungen zu Grunde gelegt. Die Absorptionsfarbe für Brookit wurde rechnerisch erfaßt.

Nach der Methode der spektralen Interferenzen ließ sich die Doppelbrechung ($\beta - \alpha$) feststellen. Die erhaltenen Werte stehen zu den von Schröder unlängst veröffentlichten in gutem Einklang (Tabelle 24).

Auf die kräftig übernormalen bzw. anormalen Interferenzfarben wurde ausführlich nach Angaben von S. Rösch eingegangen, wobei erstmalig auch die Absorption Berücksichtigung fand. Die Darstellung und Berechnung wurde in Form verschiedener Diagramme versucht. Zum Schluß wurde eine Möglichkeit der Reproduzierung der Interferenzfarben auf einer Kreiseleiche erörtert.

IV. Literaturzusammenstellung.

1823. W. K. Haidinger, Edinb. J. Sci. **2**. Pogg. Ann. **5**.
 A. Levy, Ann. Phil. Thomson. (n. Ser.) **9**.
 Mohs-Haidinger, Lehrb. d. Min. **2**.
1837. Phillips, Lehrb. d. Min. **2**.
1838. D. F. Wiser, N. Jb. Min. **163**.
1839. D. F. Wiser, N. Jb. Min. **410**.
1847. A. Breithaupt, Handb. d. Min. **3**. 853.
 C. U. Shepard, Am. J. Sci. **2**.
1848. N. Kokscharow, Verh. Petersb. min. Ges. 1848/49.
1849. A. Breithaupt, Pogg. Ann. **77**, 312. Berg-hüttenm. Ztg. **8**.
 Damour und Descloizeaux, Ann. Mines **15** (4), 447.
 Daubrée, C. r. **79**, 227.
 A. Descloizeaux, Ann. Mines (4).
1850. R. Hermann, J. pr. Ch. **50**, 200.
1851. J. D. Dana, Am. J. Sci. **2**, **12**, 397.
1852. W. Phillips, Element. Introd. Min. **226**.
 H. J. Brooke and W. H. Miller, Element. Introd. Min. London, **226**.
1853. N. Kokscharow, Min. Russl. **1**, 67; **2**, 79; **2**, 273; **6**, 204; **9**, 88.
 K. Romanowsky, Berg-hüttenm. Ztg. **444**.
1854. J. D. Dana, Am. J. Sci. **2**, **17**, 86.
 G. A. Daubrée, C. r. **30**, 485.
 D. F. Wiser, N. Jb. Min. **26**.
1856. Dufrénoy, Mineralogie.
 N. Kokscharow, Bl. Acad. Pétersb.
 D. F. Wiser, N. Jb. Min. **2**, 168.
1857. Grailich und Lang, Ber. Wien. Akad. **27**.
 A. Müller, Verh. d. naturf. Gesellsch. Basel. **573**.
1858. F. Hessenberg, Abh. naturf. Ges. Senckenb. **2**, 251.
1861. G. vom Rath, Pogg. Ann. **4**, 425.
1862. G. vom Rath, Z. geol. Ges. **14**, 416.
1864. P. G. Hautefeuille, C. r. **62**, 448.
1865. P. G. Hautefeuille, Ann. Chim. Phys. **4**, 440.

4869. Schilling, Z. geol. Ges. **21**, 703.
 4872. N. Leuchtenberg, Verh. d. russ. min. Ges. Petersb. **7** (2), 82.
 4873. N. Leuchtenberg, Jb. Min. **420**.
 A. Schrauf, Anz. Wien. Akad. **60**. Atlas.
 4875. G. vom Rath, Berl. Monatsber.
 4876. E. Mallard, Ann. Mines. **10**. (Ref. Z. Krist. **1**, 309.)
 G. vom Rath, Pogg. Ann. **458**. Jb. Min. **204**.
 A. Schrauf, Ber. Wien. Akad. **74** (4), 535.
 4877. A. Schrauf, Z. Krist. **274**.
 4878. P. Groth, Mineraliensamml. d. Kais.-Wilh.-Univ. Straßburg. **440**.
 4880. F. Kreutz, Z. Krist. **5**, 244.
 4883. G. Seligmann, Ber. d. Herbstversl. d. naturh. Vereins Bonn. (Ref. Z. Krist. **9**, 420.)
 H. Thürach, XIX. Sem.-Ber. d. chem. Ges. Würzburg S.-S. (Ref. Z. Krist. **11**, 423.)
 4883. V. Zepharovich, Z. Krist. **577**.
 4884. K. Chrustschoff, Bl. Soc. min. France. **337**.
 A. Schrauf, Z. Krist. **9**, 444.
 H. Thürach, Diss. Würzburg. Verh. phys. Ges. N. F. **18**, 4
 4896. E. S. Dana, Am. J. Sci. **32**, 344. (Ref. Z. Krist. **12**, 624.)
 S. L. Penfield, Am. J. Sci. **31**, 387. (Ref. Z. Krist. **12**, 497.)
 A. Schrauf, Z. Krist. **9**, 456.
 4887. P. Jeremejew, Verh. russ. min. Ges. Petersbg. **322**. (Ref. Z. Krist. **13**, 204.)
 G. Spezia, Atti Accad. Torino. **22**. (Ref. Z. Krist. **14**, 503.)
 H. Wichmann, Min.-petr. Mitt. **8**, 338.
 4890. P. Jeremejew, Verh. russ. min. Ges. Petersbg. **427**. (Ref. Z. Krist. **20**, 489.)
 G. Piolti, Atti Accad. Torino. **25**. (Ref. Z. Krist. **20**, 647.)
 G. Struever, Rendic. Accad. Lincei, **2** Febr. Rivista di Min. e Christ. ital. **6**, 56.
 (Z. Krist. **20**, 624.)
 4890. J. F. Williams, Ann. Rep. geol. Surv. Arkansas. **2**.
 4894. Cayaux, C. r. **112**, 969.
 R. Cusack, Pr. Roy. Irish Accad. **4**, 399.
 E. Hussak, Min.-petr. Mitt. **12**, 458.
 A. Lacroix, Bl. Soc. Min. **14**, 494.
 K. Zimanyi, Földtani Közlöny. **21**, 244.
 4892. R. Beck, N. Jb. Min. **1**, 459.
 4893. A. Arzruni, Phys. Chem. d. Krist. **44**.
 A. Gramont, Bl. Soc. Min. **18**, 474.
 4894. B. Doss, N. Jb. Min. **2**, 465.
 4895. Ch. Palache, Z. Krist. **24**, 590.
 H. Thürach, Mitt. Bad. Geol. Land. **3**, 358.
 4896. R. Brauns, Chem. Min. **232**.
 C. Doelter, N. Jb. Min. **2**, 92.
 F. Kreutz, Anz. Krakau. Akad. (Ref. Z. Krist. **30**, 619.)
 E. Weinschenk, Z. Krist. **26**, 405.
 F. Beijerinck, N. Jb. Min. **11**, 464.
 4897. W. C. Brögger, Videnskapsselsk. Skr. **7**, 46.
 4900. F. Pearce und A. Fornaro, Arch. phys. nat. **424**.
 J. Königsberger, Habilit. Schr. (B. G. Teubner). (Ref. Z. Krist. **36**, 622.)
 4901. L. Brugnatelli, Rendic. R. Ist. Lombardo. **32** (2). (Ref. N. Jb. Min. **1**, 490.)
 K. Busz, N. Jb. Min. **2**, 438.

1904. E. Fedorow, Z. Krist. **35**, 429.
 J. Königsberger, N. Jb. Min. B. Bd. **14**, 43.
 A. Lacroix, Min. France. **3**, 474.
 K. Pfeil, Diss. Heidelberg. (Ref. C. Bl. 1902, 444.)
 H. Robinson, Am. J. Sci. **12** (4), 480.
 K. Vrba, C. Bl. 504.
1902. V. Agafonoff, Mém. soc. min. Pétersbg. **39**, 497. (Ref. N. Jb. Min. **2**, 340. 1904.)
 E. Fedorow, Z. Krist. **37**, 47.
 U. Panichi, Mém. d. Cl. d. Soc. fis. mat. nat. d. R. Ac. dei Lincei. **4** (5a), 389.
 (Ref. Z. Krist. **40**, 89.)
 H. J. Seymour, Brit. Ass. Rep. 598.
 H. H. Thomas, Quart. J. geol. Soc. **58**, 620. (Ref. Z. Krist. **39**, 85.)
1903. E. Fedorow, Z. Krist. **38**, 439.
 M. Lechner, Min.-petr. Mitt. **22**, 79.
 C. T. Prior, Min. Soc. London. **13**, 220.
 W. Schmidt, Ann. Phys. **11**, 444.
1905. C. Doelter, Phys. chem. Min. 35.
 C. R. Lindsey, Min. Mag. **14**, 96. (Ref. Z. Krist. **43**, 608.)
 S. L. Penfield, Am. J. Sci. **19** (4), 39.
 E. Taubert, Diss. Jena. (Ref. N. Jb. Min. **2**, 347. 1906.)
 E. A. Wülfing, Physiogr. Rosenbusch 4b. 424.
1906. J. Beckenkamp, Z. Krist. **42**, 459.
 W. C. Brögger, Videnskapsselsk. Skr. Nr. 6, 436. (Ref. Z. Krist. **45**, 88.)
 Ch. Palache, Rosenbusch Festschrift Stuttg. 344.
1907. R. H. Solly, Ber. d. Londoner min. Ges. (Ref. C. Bl. Min. 1908, 52.)
1908. F. Kolbeck, C. Bl. 1908, 547.
 W. J. Sollas, Pr. Roy. Soc. 80 A. (Ref. Z. Krist. **48**, 674.)
1909. H. P. Whitlock, N.-Y. State Mus. Bull. 497.
1940. E. S. Fedorow, Ann. d. 1. Inst. d. Min. Pétersb. **1**, 494; **2**, 253.
 A. Lacroix, Min. France. **4**, 473.
 H. P. Whitlock, N.-Y. State Mus. Bull. **140**, 497. (Ref. Z. Krist. **52**, 76.)
1944. W. E. Ford, Am. J. Sci. **32** (2), 287. (Ref. Z. Krist. **53**, 631.)
1943. V. Goldschmidt, Atl. d. Kristallf. **1**.
 O. Ruff, Z. anorg. Ch. **82**, 393.
 A. Russell, Min. Mag. London. **17**, 4.
1945. H. E. Boeke, Grundl. d. phys. chem. Petrogr. 205.
1923. A. Brammhall und H. F. Harwood, Min. Mag. London. **20**, 400, 20. (Ref. N. Jb. Min. 1925, 4.)
 I. J. Saslawsky, Z. Krist. **59**, 475.
1924. C. Gaudefroy, Bl. Soc. Fr. 343.
1926. C. Doelter, Handb. d. Mineralch. **3**, 34.
1928. A. Schröder, Diss. Z. Krist. **67**, 485.
 L. Pauling und J. H. Sturdivant, Z. Krist. **68**, 239.

Leipzig, Mineralog.-petrogr. Institut der Universität
 30. Juni 1928.

Eingegangen den 7. Juni 1929.

XXIV. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Substitutionentheorie als Analyse der Symmetrietheorie.

Von D. Motzok in Moskau.

I. Symmetrie der begrenzten Figuren.

Einige Substitutionsgruppen und die Symmetrieklassen stehen zueinander bekanntlich in einem Isomorphismus¹⁾.

Es ist möglich eine Substitution geometrisch durch Anwendung des Begriffs der dreiliniigen Koordinaten darzustellen.

Von einem beliebigen Punkt 1 (Fig. 1, I) fallen wir drei Lote α , β und γ auf die Seiten a , b und c eines regulären Dreiecks. Durch Veränderung der Lage von α , β und γ erhalten wir die sechs Punkte.

	α	β	γ
Punkt 1	a	b	c
» 2	b	a	c
» 3	b	c	a
» 4	c	b	a
» 5	c	a	b
» 6	a	c	b

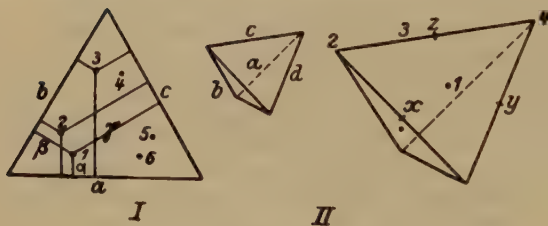


Fig. 1.

In diesem Falle wird der Übergang von einem Punkt zum anderen eine Deckoperation darstellen und läßt sich durch eine Substitution aus drei Buchstaben ausdrücken:

- 1 \rightarrow 2 Spiegelung P , $(ab)(c)$ bzw. (ab)
- 1 \rightarrow 3 Drehung $+L^3$, (abc)
- 1 \rightarrow 4 Spiegelung P , $(ac)(b)$ bzw. (ac)
- 1 \rightarrow 5 Drehung $-L^3$, (acb)
- 1 \rightarrow 6 Spiegelung P , $(bc)(a)$ bzw. (bc)
- 1 \rightarrow 1 Identität 1, $(a)(b)(c)$ bzw. 1.

¹⁾ F. Klein, Vorlesungen über das Ikosaeder, 44—49. Leipzig 1884. E. Netto, Gruppen- u. Substitutionentheorie, 3. Leipzig 1908. D. Grave, Elemente d. höheren Algebra, 207, 676. Kijew 1914 (russ.). O. Schmidt, Abstrakte Gruppentheorie, 27. Kijew 1916 (russ.).

Hier bedeutet z. B. (abc) , daß das entsprechende Lot (α) von der Seite a auf die Seite b übergegangen ist, β — von b auf c , γ — von c auf a .

Die Gesamtheit der sechs Substitutionen bildet eine symmetrische Gruppe: $L^3 3P$, wobei den geraden Substitutionen — (abc) , (acb) , 1 — Kongruenzdeckoperationen, d. h. Deckoperationen mit kongruenten Figuren entsprechen und den ungeraden (ab) , (ac) , (bc) — Spiegelungsdeckoperationen mit rechten und linken Figuren. Jedem Symmetrieelement entspricht eine zyklische Substitutionsgruppe.

Im Tetraeder fallen wir auf analoge Weise von einem Punkte aus vier Lote auf die vier Flächen a , b , c , d und nach Änderung der Lage der Lote finden wir eine symmetrische Gruppe aus $4! = 24$ Substitutionen (12 gerade und 12 ungerade), die der vollen Symmetrie des Tetraeders: $3L^2 4L^3 3P_4 6P$ entspricht.

Hier und weiter unten werden folgende Bezeichnungen angewandt:

Drehungsachsen: $L^1 = 1$, L^2 , L^3 , L^4 , L^5 , L^6 (Kongr.-Oper.)

Drehspiegelachsen: P_1 , P_2 , P_3 , P_4 , P_5 , P_6 (Spiegelungs-Oper.),

wo P_1 (bzw. P) eine Symmetrieebene, P_2 das Symmetriezentrum bedeutet; im allgemeinen ist P_n ein Symmetrieelement mit der ihm eigenen Deckoperation, die aus der Spiegelung und Drehung um $\frac{2\pi^0}{n}$ besteht; ihre Ordnung ist das kleinste gemeinsame Vielfache der Ordnungen n -(Drehung) und 2-(Spiegelung): P_1^2 , P_2^2 , P_3^3 , P_4^4 , P_5^5 , $P_6^6 \dots P_n^k$.

Die Gruppe des Tetraeders (Fig. 1, II).

$$\begin{array}{llll}
 (abcd) + P_{4(x)} & (bcd) + L_{(1)}^3 & (ab)P & (ac)(bd)L_{(x)}^2 \\
 (adcb) - P_{4(x)} & (bdc) - L_{(1)}^3 & (ac)P & (ab)(dc)L_{(x)}^2 \\
 (adb c) + P_{4(x)} & (abc) + L_{(2)}^3 & (ad)P & (ad)(bc)L_{(y)}^2 \\
 (acbd) - P_{4(x)} & (acb) - L_{(2)}^3 & (bc)P & \\
 (acdb) + P_{4(y)} & (abd) + L_{(3)}^3 & (bd)P & \\
 (abdc) - P_{4(y)} & (adb) - L_{(3)}^3 & (dc)P & \\
 & (acd) + L_{(4)}^3 & & \\
 & (adc) - L_{(4)}^3 & &
 \end{array} \quad 1$$

Es folgt daraus, daß z. B. das Quadrat der Drehspiegelung $(+P_4)^2 = (abcd) \times (abcd) = (ac)(bd) = L^2 = (-P_4)^2$; hier wird die Komposition (Produkt) zweier Substitutionen angewandt: in der ersten Substitution wird a durch b ersetzt, in der zweiten b durch c , also endgültig a durch c ; weiter in der ersten c durch d , d durch a , also endgültig c durch a ; wir erhalten somit den Zykel (ac) usw.

Es werden hier also an Stelle der Koordinatenachsen Koordinatenfiguren angewandt.

Zur Ableitung aller möglichen Symmetriearten müssen wir reguläre Polyeder, und zwar sowohl geschlossene als auch offene (d. h. reguläre Prismen und das Pinakoid, die sich zu geschlossenen Körpern kombinieren lassen) als Koordinatenfiguren wählen.

So geben Dodekaeder und Ikosaeder Gruppen der 120. Ordnung, die durch Substitutionen aus 12 und 20 Buchstaben bestimmt werden:

Dodekaeder.

$$\begin{aligned} (abcde)(fghij) + L^5 \\ (akb)(ecj)(dfi)(hgl) - L^3 \\ (ae)(ed)(gi)(fj)P \end{aligned}$$

Ikosaeder.

$$\begin{aligned} + L^5(abcde)(fghln)(gikmo)(pqrst) \\ - L^3(boe)(fmc)(dgn)(lip)(htk)(qsj) \\ P(be)(cd)(fn)(gm)(ki)(hl). \end{aligned}$$

Diese beiden Gruppen sind isomorph und entsprechen der vollen Symmetrie des Dodekaeders: $6L^5$, $10L^3$, $15L^2$, $6P_{10}^{10}$, $10P_6^6$, $15P$, P_2 .

Das Oktaeder und Hexaeder geben Gruppen der 48. Ordnung, die durch Substitutionen von acht und sechs Buchstaben bestimmt werden.

Oktaeder.

$$\begin{aligned} (abcd)(efgh) + L^4 \\ (afc)(egd) + L^3 \\ (ac)(eg)P \end{aligned}$$

Hexaeder.

$$\begin{aligned} + L^4(adbc) \\ + L^3(aec)(dbf) \\ P(ab). \end{aligned}$$

Symmetrie: $3L^4$, $4L^3$, $6L^2$, $3P_4$, $4P_6$, $9P$, P_2 .

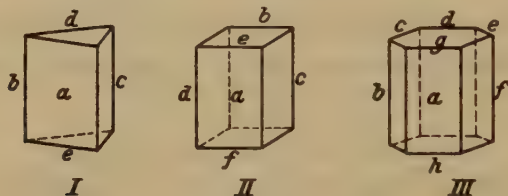


Fig. 2.

Die Kombination des trigonalen Prismas und des Pinakoids ergibt eine Gruppe der 12. Ordnung (Fig. 2, I).

$$\begin{array}{llll} (abc) + L^3 & (ab)P & (abc)(de) + P_3 & (ab)(de)L^2 \\ (acb) - L^3 & (ac)P & (acb)(de) - P_3 & (ac)(de)L^2 \\ & & (de)P & (cb)(de)L^2. \end{array}$$

Alle Gruppen der Prismen sind intransitiv; denn (wie z. B. im vorliegenden Falle) werden die Buchstaben d und e nicht durch a , b , c ersetzt, und die auf die Fläche des Pinakoids gefällten Lote können natürlich nicht auf die Prismenflächen übertragen werden.

Jede Gruppe eines n -eckigen Prismas ist das Produkt einer Gruppe eines regulären n -Ecks (z. B. Dreiecks) und einer Gruppe des Pinakoids [z. B.: 1 , (de)].

Die Substitution $(abc)(de)$ hat bekanntlich die Ordnung 6, die das kleinste Vielfache der Ordnungen ihrer Zyklen 3 und 2 darstellt. Ihre Potenzen $[(abc)(de)]^n = [+P_3]^n$ sind:

$n = 1$	2	3	4	5	6
$(abc)(de)$	(acb)	(de)	(abc)	$(acb)(de)$	1
$+ P_3^6$	$- L^3$	P	$+ L^3$	$- P_3^6$	1

Auf diese Weise wird die bekannte Tatsache demonstriert, daß $P_3 L^3$ und P enthält; die Ordnung von P_3 ist somit 6, P_3^6 .

Im allgemeinen ist die Ordnung einer Deckoperation und eines Symmetrieelements der Ordnung der entsprechenden Substitution gleich.

Die Gruppe für die Kombination des tetragonalen Prismas und Pinakoids ($4 \cdot 4 = 16$ Substitutionen) ist leicht auf Grund der Fig. 2, II zu bestimmen:

$$\begin{array}{llll} (adbc) + L^4 & (ab) & P & (adbc)(ef) + P_4 \\ (+L^4)^2 = & (ab)(dc) & L^2 & (dc) & P & (acbd)(ef) - P_4 & (ab)(ef) & L^2 \\ (+L^4)^3 = & (acbd) - L^4 & (ac)(bd) & P & (ab)(dc)(ef) & P_2 \text{ (S.-Z.)} & (ac)(bd)(ef) & L^2 \\ (+L^4)^4 = & 1 & (ad)(bc) & P & (ef) & P & (ad)(bc)(ef) & L^2 \end{array}$$

Die Gruppe des hexagonalen Prismas und Pinakoids ($6 \cdot 4 = 24$) wird (Fig. 2, III):

$$\begin{array}{llll} (abcdef) + L^6 & (ce)(bf) & P & (abcdef)(gh) + P_6 & (ce)(bf)(gh) & L^2 \\ (+L^6)^2 = & (ace)(bdf) + L^3 & (ac)(fd) & P & (ace)(bdf)(gh) + P_3 & (ac)(fd)(gh) & L^2 \\ (+L^6)^3 = & (ad)(be)(cf) & L^2 & (ae)(bd) & P & (ad)(be)(cf)(gh) & P_2 & (ae)(bd)(gh) & L^2 \\ (+L^6)^4 = & (aec)(bfd) - L^3 & (ab)(cf)(de) & P & (aec)(bfd)(gh) - P_3 & (ab)(cf)(de)(gh) & L^2 \\ (+L^6)^5 = & (afedcb) - L^6 & (ad)(be)(ef) & P & (afedcb)(gh) - P_6 & (ad)(be)(ef)(gh) & L^2 \\ (+L^6)^6 = & 1 & (af)(be)(cd) & P & (gh) & P & (af)(be)(cd)(gh) & L^2 \end{array}$$

Diese Gruppe $L^6 L^2 P_6 P_3 P_2 7P$ schließt sämtliche 20 Klassen des hexagonalen Typus als Untergruppen in sich (7 hexagonal, 5 trigonal, 3 rhombisch, 3 monoklin, 2 triklin), z. B. $L^6 L^2$; $L^3 L^2 P_6 P_2 3P$; $3 L^2 P_2 3P$ usw.

Weiter ergibt ein n -gonales Prisma im allgemeinen eine analoge intransitive Gruppe aus $4n$ Substitutionen.

In jeder Gruppe ist entweder 1. die Zahl der geraden Substitutionen der Zahl der ungeraden gleich, oder 2. alle Substitutionen erweisen sich als gerade. Die oben angeführte Regel, daß den geraden Substitutionen Kongruenzdeckoperationen, den ungeraden Spiegelungsdeckoperationen entsprechen, gilt jedoch nur für reguläre Symplexe, das Dreieck und Tetraeder, aber nicht für die übrigen Figuren.

Die Gruppe des Hexaeders (Fig. 3):

$$\begin{array}{llll} (decf) + L_{(x)}^4 & (aec)(bfd) + L_{(1)}^3 & (adebcf) + P_{6(1)} & (ac)(bd)(ef) L_{(1)}^2 \\ (dfce) - L_{(x)}^4 & (ace)(bdf) - L_{(1)}^3 & (afcbcd) - P_{6(1)} & (ad)(bc)(ef) L_{(2)}^2 \\ (aebf) + L_{(y)}^4 & (ade)(bcf) + L_{(2)}^3 & (afdbec) + P_{6(2)} & (ae)(bf)(cd) L_{(3)}^2 \\ (afbe) - L_{(y)}^4 & (aed)(bfc) - L_{(2)}^3 & (acebdf) - P_{6(2)} & (ab)(de)(cf) L_{(4)}^2 \\ (adbc) + L_{(z)}^4 & (bed)(afc) + L_{(3)}^3 & (bceadf) + P_{6(3)} & (af)(be)(cd) L_{(5)}^2 \\ (acbd) - L_{(z)}^4 & (bde)(acf) - L_{(3)}^3 & (bfdace) - P_{6(3)} & (ab)(ce)(df) L_{(6)}^2 \\ (decf)(ab) + P_{4(x)} & (bce)(adf) + L_{(4)}^3 & (bfcaed) + P_{6(4)} & (ad)(bc) P_{(1)} \\ (dfce)(ab) - P_{4(x)} & (bec)(afd) - L_{(4)}^3 & (bdeacf) - P_{6(4)} & (ac)(bd) P_{(2)} \\ (aebf)(cd) + P_{4(y)} & (cd)(ef) & (ab) & P_{(x)} & (af)(be) P_{(3)} \\ (afbe)(cd) - P_{4(y)} & (ab)(ef) & (cd) & P_{(y)} & (ce)(df) P_{(4)} \\ (adbc)(ef) + P_{4(z)} & (ab)(cd) & (ef) & P_{(z)} & (ae)(bf) P_{(5)} \\ (acbd)(ef) - P_{4(z)} & 1 & (ab)(cd)(ef) & P_2 & (cf)(de) P_{(6)} \end{array}$$

Die Achsen sind gemäß der Fig. 3 umnummeriert. $+L^n$ bezeichnet die Drehung im Sinne des Uhrzeigers, wenn man hier vom oberen Ende auf die Achse blickt (und auf x ; y — vom + Ende); $-L^n$: umgekehrt.

Die Ebenen P tragen die Nummern der zu ihnen senkrechten Achsen.

Bei Anwendung der numerierten Elemente ist es leicht eine Untergruppe eines beliebigen aus den 25 Klassen des Hexaedertypus auszuwählen (5 kubisch, 7 tetraedisch, 5 trigonal, 3 rhombisch, 3 monoklin, 2 triklin) z. B.: $3L^4_4L^3_6L^2_2$; $3L^2_4L^3_3P_4P_6P$; $L^4_4L^2P_4P_25P$ usw.

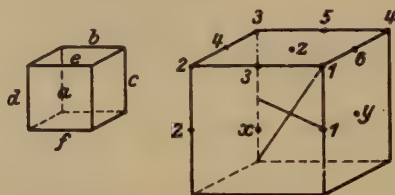


Fig. 3.

Nehmen wir die Kompositionen (Produkte) vor:

$$\begin{aligned}
 +L^4_{(x)} \times +L^4_{(y)} &= (adbce) \times (aebcf) = (adf)(bce) = +L^3_{(4)} \\
 +L^4_{(y)} \times +L^4_{(x)} &= (aebcf) \times (adbce) = (aec)(bfd) = +L^3_{(1)} \\
 +L^4_{(x)} \times -L^4_{(y)} &= (adbce) \times (afbe) = (ade)(bcf) = +L^3_{(2)} \\
 -L^4_{(y)} \times +L^4_{(x)} &= (afbe) \times (adbce) = (afc)(bed) = +L^3_{(3)} \\
 -L^4_{(y)} \times -L^4_{(x)} &= (afbe) \times (acbd) = (afd)(bec) = -L^3_{(4)} \\
 -P_{6(1)} \times +P_{4(y)} &= (afcbcd) \times (aebf)(cd) = (cfde) = (decf) = +L^4_{(x)} \\
 &\text{usw.}
 \end{aligned}$$

Die Substitutionstheorie erlaubt somit auf analytischem Wege die resultierenden Deckoperationen und Elemente mühelos aufzufinden, die bisher nur durch komplizierte geometrische Konstruktionen aufgefunden werden konnten. Es folgt daraus, daß die Deckoperationen im allgemeinen zwar nicht vertauschbar sind, aber die Vertauschung der Komponenten ein analoges Element derselben Ordnung und nur einer anderen Richtung ergibt z. B., wenn

$$+L^4_{(x)} \cdot +L^4_{(y)} = +L^3_{(4)}, \text{ so } +L^4_{(y)} \cdot +L^4_{(x)} = +L^3_{(1)}.$$

Wir wollen den allgemeinen gruppentheoretischen Beweis dafür erbringen, daß, wenn bei $A^m = 1$, $B^n = 1$, $(AB)^k = 1$, so auch $(BA)^k = 1$;

$$\begin{aligned}
 &\overbrace{AB \cdot AB \dots AB \cdot AB}^k = 1 \\
 &\quad B \cdot AB \dots AB \cdot AB = A^{-1} \\
 &\quad B \cdot AB \dots AB \cdot A = A^{-1}B^{-1} \\
 &\quad \quad \quad k-1
 \end{aligned}$$

oder

$$\overbrace{BA \cdot BA \dots BA}^{k-1} = A^{-1}B^{-1}.$$

Wenn wir die beiden Seiten der Gleichung mit BA rechtsseitig multiplizieren, so erhalten wir

$$\begin{aligned}
 &\overbrace{(BA \dots BA)BA}^{k-1} = A^{-1}B^{-1}BA = 1 \\
 &\quad (BA)^k = 1
 \end{aligned}$$

d. h. die Vertauschung der Komponenten (Faktoren) ändert die Ordnung des Produktes nicht.

Alle möglichen Produkte der Substitutionen der Gruppe des Hexaeders würden das Cayleysche Quadrat aus $48^2 = 2304$ Gliedern ergeben.

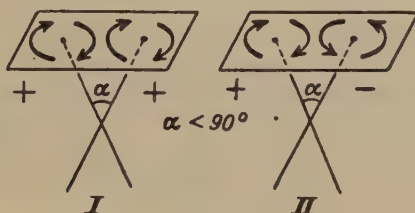


Fig. 4.

Wir beschränken uns auf die Anführung der wichtigsten Produkte in allgemeiner Form, wobei wir gleichgerichtete (gl.) Drehungen unterscheiden, wenn an den Enden der $\angle(\alpha) < 90^\circ$ bildenden Achsen gleichnamige Drehungen beobachtet werden $(++)$ bzw. $(--)$ (Fig. 4, I) und ungleichgerichtete (ungl.) (Fig. 4, II) bei $(+-)$ bzw. $(-+)$.

Für $L^4 \times L^4$ und $P_4 \times P_4$, wo $\angle(\alpha) = 90^\circ$, sowie für den Fall, daß einer der Komponenten der Ordnung 2 angehört (L^2) und $(+) = (-)$, fällt diese Bezeichnung natürlich fort.

Dort wo P sich mit L^n oder P_n kombiniert, wird der Winkel $[\alpha]$ zwischen P und der zu L^n oder P_n senkrechten Ebene bezeichnet.

$L^4 \cdot L^4 = L^3$	$P_4 \cdot P_4 = L^3$	$L^4 \cdot P_4 = P_6$	
$L^3 \cdot \text{gl.} \cdot L^3 = L^2$	$P_6 \cdot \text{gl.} \cdot P_6 = L^2$	$L^3 \cdot \text{ungl.} \cdot P_6 = P$	
$L^3 \cdot \text{ungl.} \cdot L^3 = L^3$	$P_6 \cdot \text{ungl.} \cdot P_6 = L^3$	$L^3 \cdot \text{gl.} \cdot P_6 = P_6$	
$L^4 \cdot \text{gl.} \cdot L^3 = L^2$	$P_4 \cdot \text{gl.} \cdot P_6 = L^2$	$L^4 \cdot \text{ungl.} \cdot P_6 = P$	
$L^4 \cdot \text{ungl.} \cdot L^3 = L^4$	$P_4 \cdot \text{ungl.} \cdot P_6 = L^4$	$L^4 \cdot \text{gl.} \cdot P_6 = P_4$	
$L^4(45^\circ)L^2 = L^3$	$P_4[45^\circ]P = L^3$	$L^4[45^\circ]P = P_6$	$P_4(45^\circ)L^2 = P_6$
$L^4(90^\circ)L^2 = L^2$	$P_4[90^\circ]P = L^2$	$L^4[90^\circ]P = P$	$P_4(90^\circ)L^2 = P$
$L^3(35^\circ)L^2 = L^{41}$	$P_6[35^\circ]P = L^4$	$L^3[35^\circ]P = P_4$	$P_6(35^\circ)L^2 = P_4$
$L^3(55^\circ)L^2 = L^{31}$	$P_6[55^\circ]P = L^3$	$L^3[55^\circ]P = P_6$	$P_6(55^\circ)L^2 = P_6$
$L^3(90^\circ)L^2 = L^2$	$P_6[90^\circ]P = L^2$	$L^3[90^\circ]P = P$	$P_6(90^\circ)L^2 = P$
$L^2(45^\circ)L^2 = L^4$	$P[45^\circ]P = L^4$	$L^2[45^\circ]P = P_4$	
$L^2(60^\circ)L^2 = L^3$	$P[60^\circ]P = L^3$	$L^2[60^\circ]P = P_6$	
$L^2(90^\circ)L^2 = L^2$	$P[90^\circ]P = L^2$	$L^2[90^\circ]P = P$	

Die Analogie springt hier in die Augen, wenn wir in Betracht ziehen, daß beim Produkt verschiedenartiger Deckoperationen (L^n und P_m) die ungleich gerichteten Drehungen L^n und P_m sich als analog zu den gleich gerichteten Drehungen der gleichartigen Deckoperationen L^n und L^m , sowie P_n und P_m erweisen.

Moskau, Bergakademie,
Kabinett der Kristallographie.
29. April 1929.

Eingegangen den 7. Juni 1929.

4) (35°) bedeutet $(35^\circ 45' 52'')$ und (55°) $(54^\circ 44' 8'')$.

Bücherbesprechungen.

F. Rinne: **Zur Nomenklatur der 32 Kristallklassen.**

E. Schiebold: **Über eine neue Herleitung und Nomenklatur der 230 kristallographischen Raumgruppen.** Mit Atlas der 230 Raumgruppen-Projektionen, enthaltend 313 schwarze und 36 farbige Abbildungen auf 46 Tafeln. Abhandlungen der math.-phys. Klasse der sächsischen Akademie der Wissenschaften. Band XL. Schlußheft Nr. V. 1929. Leipzig, Verlag von S. Hirzel.

F. Rinne gibt eine Darstellung seiner Ableitung der 32 Kristallklassen, die sich zunächst dadurch von derjenigen unterscheidet, die z. B. vom Referenten angewandt wird, daß statt der Deckoperationen als solchen die Formen benutzt werden. Als Urformen werden bezeichnet Pedion C_1 , Pinakoid C_i , Sphenoid C_2 , Doma C_3 , und weiterhin die zusammengesetzte Operation C_{2h} . [Die Bezeichnungen Rinnes sind $p, pi, s, d, (sd)$.] Durch zwei-, drei-, vier-, sechszähligen, sowie tetraedrisch-dreizähligen Rhythmus der Urformen entstehen die übrigen Kristallklassen. Die Ableitung ist günstig zur Darstellung der in den höheren Kristallklassen enthaltenen, triklinen und monoklinen Untergruppen. Wie jede formale Ableitung hat sie jedoch auch Nachteile. Solche Nachteile sind:

1. Die Symmetrie wird auf die Formen allein bezogen, währenddem es nach Ansicht des Referenten wichtiger ist darzutun, daß Symmetrieeigenschaften ganz allgemein zu Invarianzbedingungen Veranlassung geben. Die Formensymmetrie soll nur als Folge allgemeiner Decktransmutationsbedingungen in Erscheinung treten.

2. Die den Urformen entsprechenden Symmetrieeigenschaften sind vom mathematischen Standpunkte aus nicht alle elementar oder gar primitiv. Leicht wird dadurch der Anschluß an die Mathematik verloren gehen. Als wirklich primitive Elemente kommen in Frage: $C_1, C_3, C_2, C_3, C_4, S_4$; bereits C_6 läßt sich durch $C_2 + C_3$, S_6 durch $C_3 + C_i$ darstellen. Nun muß sich jede Kristallographie mit der Art und Zahl selbständiger Deckoperationen auseinandersetzen. Für diese fundamentalen Fragen scheint das Vorgehen Rinnes nicht günstig zu sein.

Die Vorteile der Übersicht und Veranschaulichung, die Rinnes Methode innezuhaben, werden durch diese Nachteile mindestens teilweise aufgehoben.

Schiebolds große Arbeit ist in gewissem Sinne ein Versuch, die Anschaulichkeit der Rinneschen Methode auf die Darstellung der 230 Raumgruppen zu übertragen. Dieser Versuch ist bereits 1925 von L. Weber, allerdings im Sinne des Abbaues, unternommen worden. Schiebold schlägt den Weg des Aufbaues ein. Da der Autor über seine Nomenklatur selbst in dieser Zeitschrift berichtet wird, genügt dieser Hinweis. Der Atlas wird Manchem willkommen sein, dem das Raumvorstellungsvermögen Schwierigkeiten bereitet. Der Referent hätte es vorgezogen, wenn in den Projektionen keine Einzelpunktlagen eingezeichnet worden wären.

P. Niggli.

XXV. Geometrisches zur Theorie der Kristallschiebungen, Translationen und Zwillingsbildungen.

Von

Paul Niggli in Zürich.

(Mit 15 Textfiguren.)

Die von E. Reusch an Calcit und Steinsalz entdeckten Grundphänomene der einfachen Schiebung und Translation (1867) erhielten ihre Bedeutung für die Fragen der Molekularstruktur der Festkörper durch die systematischen Untersuchungen von O. Mügge (seit 1883), Th. Liebisch, F. Wallerant und A. Johnsen. Dabei hat sich die Mannigfaltigkeit translatierbarer und schiebungsfähiger Substanzen beständig erweitert; in neuerer Zeit haben insbesondere die Arbeiten auf dem Gebiete der Metallkunde hierzu beigetragen, wiewohl dort zunächst lediglich den Translationen Bedeutung für das plastische Verhalten der Metalle zugeschrieben und erst später (E. Schmid, C. H. Mathewson) auch die Druckzwillingsbildung als hierfür wesentlich erkannt wurde. Auf jenem Gebiet hat bei der Abklärung einzelner Fragen auch die Röntgenanalyse erfolgreich einzugreifen vermocht¹⁾.

Wenn die Existenz translatierbarer und schiebungsfähiger Kristalle lange Zeit für die Strukturtheorie fundamental war und die rein mathematischen Betrachtungen der Strukturtheoretiker für die Kristallographie überhaupt bedeutsam machte, so ist umgekehrt eine einheitliche Theorie dieser Erscheinungen noch ausstehend. Die vorliegenden Betrachtungen versuchen, diese Darstellung zu geben. Sie werden (im Gegensatz zu der heute üblichen Auffassung, die oft die beiden Erscheinungen als grundsätzlich verschieden ansieht) zeigen, inwiefern Schiebungen und Trans-

1) Aus der zahlreichen neueren Literatur über diesen Gegenstand in dem Gebiete der Metalle seien folgende Arbeiten erwähnt: M. Polanyi, *Naturw.* **16**, 285. 1928 und E. Schmid, *Metallwirtschaft* **7**, 1044. 1928 als übersichtliche Darstellungen. An Einzelarbeiten: E. Schmid und Mitarbeiter, *Z. Phys.* **32**, 197. 1925; **40**, 54. 1926; **48**, 370. 1928; **54**, 16. 1929; G. Sachs und Mitarbeiter, *Z. Phys.* **49**, 840. 1928; **50**, 161. 1928; G. J. Taylor und Mitarbeiter, *Pr. Roy. Soc. A*, **112**, 337. 1926 und **118**, 1. 1928. C. H. Mathewson und A. J. Phillips, *Am. Inst. Min. Met. Eng., Techn. Publ.* No. 53, 1928. Siehe auch P. P. Ewald: *Der mechanische Aufbau des festen Körpers in atomistischer Betrachtungsweise*. Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik **1**, 2, 41. Auflage.

lationen sich zu einer Einheit der durch Gleitung überhaupt möglichen, homogenen Deformationen von Kristallgittern vereinigen lassen. In einigen Punkten ist die hier gegebene Betrachtungsweise bereits von G. Friedel in seinen »Leçons de Cristallographie« angewandt worden, ohne daß jedoch eine umfassende Darstellung der Erscheinungen der Translationen und Schiebungen von einem allgemeineren Standpunkte versucht wurde.

Gegenstand der Untersuchung ist die Gesamtheit jener homogenen Deformationen der Kristalle, die aus Gleitungen an irgendwelchen Ebenen resultieren. Der homogene Charakter, der von der Deformation gefordert wird, bedeutet geometrisch gesprochen: Geraden gehen in Geraden, Ebenen in Ebenen über. Dieser Bedingung, die auch für eine gittergeometrische Betrachtung gilt, ist die folgende, phänomenologisch gefaßte äquivalent: Eine Deformation solcher Art führt eine Kugel in ein Ellipsoid über (da keine Volumänderung erfolgen und keine Strecke unendlich werden soll). Die vom gittergeometrischen Standpunkt aus mögliche Mannigfaltigkeit von Deformationen ist (wie das in der Elastizitätstheorie der Kristalle ja allgemein gilt) größer als die Zahl bei kontinuumsgemäßer Betrachtung. Eine homogene Deformation eines Kristalles mit allgemeiner Basisgruppe läßt sich darstellen als homogene Deformation der einzelnen Translationsgitter und gegenseitige Verrückung derselben. Dies gilt naturgemäß auch für den speciellern Fall der durch Gleitung erzeugten Deformation: die einzelnen Translationsgitter werden zunächst alle in gleicher Weise deformiert und im allgemeinen Falle zusätzlich gegeneinander verschoben. Diese gegenseitige Lageveränderung der Translationsgitter (Deformation der Basisgruppe) bleibt der Kontinuumsbetrachtung verschlossen und soll auch in dieser Darstellung nicht weiter untersucht werden. Daß diese Vereinfachung innerlich begründet ist, folgt zudem aus einem andern Umstande.

Für Schiebungen wie für Translationen in gleicher Weise kennzeichnend ist die Erhaltung der Kristalleigenschaften im deformierten Gitterteil (geschobene Gitterhälfte). Daß durch den Deformationsprozeß die ursprünglichen Eigenschaften des Kristalles nicht geändert worden sind, bedeutet kristallstrukturell aber, daß die Deformation das Gitter in sich selbst übergeführt und nur eine neue Orientierung der beiden, in ihrem Bau wieder völlig gleichen Gitterhälften bewirkt hat. Der Verband der beiden Gitterhälften ist dann dem einer Verwachsung analog, und es wird zu prüfen sein, ob auch im Falle der durch mechanische Beanspruchung erzeugten Gitterverbände die drei, bei natürlicher Verwachsung von Kristallindividuen ausgezeichneten Zusammenhänge von Gitterstücken (Parallelverwachsung, Zwillingstellung nach einer rationalen Zwillingssebene, Zwillingsstellung nach einer rationalen Zwillingsachse) realisiert werden.

Es ist eine Folge der Beziehungen zwischen Symmetrie einer Struktur und deren Energieinhalt, daß gittergeometrisch ausgezeichnete Konfigurationen auch energetisch ausgezeichnet sind. Aus diesem Grunde ist zu erwarten, daß die bei der natürlichen Verwachsung von Kristallen auftretenden Gitterzusammenhänge auch bei der Deformation der Kristalle bevorzugte Endzustände darstellen und als solche besonders wahrscheinliche Konfigurationen der Gitterpartikeln sein werden. Dabei bleibt die Frage, in welcher Weise diese Zustände erreicht werden, noch offen: entweder führt die Deformation direkt auf diese wahrscheinlichsten Konfigurationen, indem es ihr nicht gelingt, eine unwahrscheinlichere, energetisch ungünstigere zu erzeugen, oder aber es sind sekundäre Umgruppierungen, die im deformierten Gitterteil das alte Gitter in energetisch günstigster (d. h. möglichst symmetrischer) Anordnung zum nicht deformierten Gitterstück rekonstruieren.

Aus dem erwähnten Erhaltungssatz der Struktur bei Schiebungen und Translationen, den wir im folgenden als der Erfahrung entnommen ansehen, so daß die oben angedeutete Begründung zunächst nicht notwendig ist, ergibt sich als selbstverständliche Teilaussage die Erhaltung der Translationsgruppe. Im folgenden soll bloß die Erhaltung der Translationsgruppe und nicht die der gesamten Struktur verlangt werden; es zeigt sich nämlich, daß sich durch Betrachtung der Translationsgruppe allein bereits alle wesentlichen Zusammenhänge unter Translationen und Schiebungen ableiten lassen. Eine Untersuchung der Deformation einer Struktur ohne Berücksichtigung des Erhaltungssatzes ist unter Umständen insofern sinnvoll, als eine solche Betrachtung über die Konfigurationen der Gitterpartikeln während des Deformationsprozesses Aussagen macht.

§ 1. Bezeichnungen, geometrische Methode, explizite Darstellung wesentlicher Gittergrößen.

Im Anschluß an die zum Teil konventionell gewordene Symbolik werden im nachstehenden bedeuten:

S Ebene der Schiebung.

K_1 erste Kreisschnittebene (Gleitfläche).

K_2 zweite Kreisschnittebene.

η_1 Schnittlinie S/K_1 (Gleitrichtung).

η_2 Schnittlinie S/K_2 (Grundzone).

b Schnittlinie K_1/K_2 (b -Achse des Deformationsellipsoides).

$2V$ Winkel zwischen $K_1, K_2 =$ Winkel zwischen η_1, η_2 .

a, c größte bzw. kleinste Halbachse des Deformationsellipsoides.

s Betrag der Schiebung oder Gleitung, auch Größe der Verschiebung genannt.

w Scherungswinkel, gegeben durch $\operatorname{tg} w = s$.

φ_1 Winkel η_1/a ; es ist $V = \varphi_1$.

Die Beschreibung aller in Betracht kommenden Deformationen wird auf ein rechtwinkliges Achsensystem (x, y, z) bezogen, dessen x -Achse mit der b -Achse des Deformationsellipsoides und dessen y -Achse mit der Gleitrichtung η_1 zusammenfalle. Auf dieses System bezogen ergibt sich als analytischer Ausdruck einer Deformation von der Art der Schiebung bzw. Gleitung das System von Transformationsgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} x &= x_0 \\ y &= y_0 + s x_0 \\ z &= z_0, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

wobei x_0, y_0, z_0 die ursprünglichen, x, y, z die »deformierten« Koordinaten bedeuten.

Ein primitives Tripel von Einheitsvektoren der Translationsgruppe werde symbolisiert durch den Ausdruck (e, f, g) , der bei expliziter Darstellung die Angabe folgender Größen erfordert:

e, f, g Absolutbeträge der Translationsgrößen (Maßstäbe der Achsen),

$\varepsilon, \varphi, \omega$ die von den Achsen e, f, g wechselweise miteinander gebildeten Winkel, und zwar sei $\varepsilon = \angle f, g$; $\varphi = \angle g, e$; $\omega = \angle e, f$.

$\alpha_e, \beta_e, \gamma_e$ bzw. $\alpha_f, \beta_f, \gamma_f$ bzw. $\alpha_g, \beta_g, \gamma_g$ geben die Lage der Achsen e, f, g gegenüber dem System (x, y, z) an, wobei zum Beispiel $\alpha_e = \angle e, x$; $\beta_e = \angle e, y$; $\gamma_e = \angle e, z$ bedeutet. Unter den Größen $\varepsilon, \varphi, \omega$; $\alpha_e, \beta_e, \gamma_e$; $\alpha_f, \beta_f, \gamma_f$; $\alpha_g, \beta_g, \gamma_g$ gelten bekanntlich eine Reihe von Beziehungen:

$\cos \varepsilon = \cos \alpha_f \cos \alpha_g + \cos \beta_f \cos \beta_g + \cos \gamma_f \cos \gamma_g$ und die analogen für $\cos \varphi$ und $\cos \omega$;

$\cos^2 \alpha_e + \cos^2 \beta_e + \cos^2 \gamma_e = 1$ und die entsprechenden Ausdrücke für $\alpha_f, \beta_f, \gamma_f$ und $\alpha_g, \beta_g, \gamma_g$.

Der analytische Ausdruck eines Gitters $\Gamma(e, f, g)$ auf das System (e, f, g) bezogen lautet, wenn x_1, y_1, z_1 die auf dieses System bezogenen Koordinaten eines Gitterpunktes sind:

$$x_1 = m e, \quad y_1 = n f, \quad z_1 = p g, \quad (2)$$

während er auf das System (x, y, z) bezogen die Gestalt hat:

$$\left. \begin{aligned} x_0 &= m e \cos \alpha_e + n f \cos \alpha_f + p g \cos \alpha_g, \\ y_0 &= m e \cos \beta_e + n f \cos \beta_f + p g \cos \beta_g, \\ z_0 &= m e \cos \gamma_e + n f \cos \gamma_f + p g \cos \gamma_g, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

wobei x_0, y_0, z_0 das einem Gitterpunkt zugehörige Koordinatentripel im System (x, y, z) darstellt. m, n, p sind in den Ausdrücken (2) und (3) irgendwelche ganze Zahlen; die Gesamtheit der mit allen möglichen m, n, p sich ergebenden Koordinatentripel x_0, y_0, z_0 bzw. x_1, y_1, z_1 reprä-

sentiert das Gitter. Wählt man e, f, g in (2) zu Einheitsmaßstäben auf den Achsen e, f, g , so ist ein Gitterpunkt durch das Tripel ganzer Zahlen m, n, p eindeutig gekennzeichnet.

Es sollen für die wesentlichen Gittergrößen Ausdrücke aufgestellt werden, die deren Änderung durch eine Deformation vom Charakter der Schiebung beschreiben.

Das Gleichungssystem (3) geht durch die Deformation in folgendes über: (x, y, z sind wie oben die »deformierten Koordinaten« der Gitterpunkte)

$$\left. \begin{aligned} x &= me \cos \alpha_e + nf \cos \alpha_f + pg \cos \alpha_g, \\ y &= me (\cos \beta_e + s \cos \gamma_e) + nf (\cos \beta_f + s \cos \gamma_f) + pg (\cos \beta_g + s \cos \gamma_g), \\ z &= me \cos \gamma_e + nf \cos \gamma_f + pg \cos \gamma_g. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Dabei läßt sich aber (4) stets in die Form bringen:

$$\left. \begin{aligned} x &= me' \cos \alpha'_e + nf' \cos \alpha'_f + pg \cos \alpha'_g, \\ y &= me' \cos \beta'_e + nf' \cos \beta'_f + pg \cos \beta'_g, \\ z &= me' \cos \gamma'_e + nf' \cos \gamma'_f + pg \cos \gamma'_g, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

wobei die gestrichenen Größen die analoge Bedeutung wie die ungestrichenen in (3) besitzen. Das bedeutet nichts anderes, als daß in jedem Moment der Deformation die ursprünglichen Gitterpunkte wieder ein Gitter bilden. Die unter den Tripeln von Einheitsvektoren (e, f, g) und (e', f', g') herrschenden Beziehungen sind:

$$\left. \begin{aligned} e' &= e \cdot \sqrt{\Delta_1}; & f' &= f \cdot \sqrt{\Delta_2}; & g' &= g \cdot \sqrt{\Delta_3}. \\ \cos \alpha'_e &= \frac{\cos \alpha_e}{\sqrt{\Delta_1}}, & \cos \gamma'_e &= \frac{\cos \gamma_e}{\sqrt{\Delta_1}}, & \cos \beta'_e &= \frac{\cos \beta_e + s \cos \gamma_e}{\sqrt{\Delta_1}}; \\ \cos \alpha'_f &= \frac{\cos \alpha_f}{\sqrt{\Delta_2}}, & \cos \gamma'_f &= \frac{\cos \gamma_f}{\sqrt{\Delta_2}}, & \cos \beta'_f &= \frac{\cos \beta_f + s \cos \gamma_f}{\sqrt{\Delta_2}}; \\ \cos \alpha'_g &= \frac{\cos \alpha_g}{\sqrt{\Delta_3}}, & \cos \gamma'_g &= \frac{\cos \gamma_g}{\sqrt{\Delta_3}}, & \cos \beta'_g &= \frac{\cos \beta_g + s \cos \gamma_g}{\sqrt{\Delta_3}}; \end{aligned} \right\} \quad (6a)$$

wenn die Größen $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ bedeuten:

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= 1 + s^2 \cos^2 \gamma_e + 2s \cos \beta_e \cos \gamma_e, \\ \Delta_2 &= 1 + s^2 \cos^2 \gamma_f + 2s \cos \beta_f \cos \gamma_f, \\ \Delta_3 &= 1 + s^2 \cos^2 \gamma_g + 2s \cos \beta_g \cos \gamma_g. \end{aligned}$$

Die neuen Winkel unter den Achsen e', f', g' ergeben sich schließlich zu

$$\left. \begin{aligned} \cos e' &= \frac{\cos \alpha_f \cos \alpha_g + \cos \beta_f \cos \beta_g + s(\cos \beta_f \cos \gamma_g + \cos \beta_g \cos \gamma_f) + (1 + s^2) \cos \gamma_f \cos \gamma_g}{\sqrt{\Delta_2 \Delta_3}} \\ \cos \varphi' &= \frac{\cos \alpha_e \cos \alpha_g + \cos \beta_e \cos \beta_g + s(\cos \beta_e \cos \gamma_g + \cos \beta_g \cos \gamma_e) + (1 + s^2) \cos \gamma_e \cos \gamma_g}{\sqrt{\Delta_1 \Delta_3}} \\ \cos \omega' &= \frac{\cos \alpha_e \cos \alpha_f + \cos \beta_e \cos \beta_f + s(\cos \beta_e \cos \gamma_f + \cos \beta_f \cos \gamma_e) + (1 + s^2) \cos \gamma_e \cos \gamma_f}{\sqrt{\Delta_1 \Delta_2}} \end{aligned} \right\} \quad (6b)$$

Diese Formeln lassen leicht die explizite Darstellung des ursprünglichen Gitters auf die des deformierten übertragen bei Kenntnis der Größe der Verschiebung s , oder aber auch s bestimmen bei Kenntnis der beiden Gitter Γ (e, f, g) und Γ' (e', f', g').

Die Gleichungen der Achsen e, f, g bezogen auf das System x, y, z lauten vor der Deformation:

$$\left. \begin{aligned} \text{Gleichung für } e: y_0 &= x_0 \frac{\cos \beta_e}{\cos \alpha_e}, & z_0 &= x_0 \frac{\cos \gamma_e}{\cos \alpha_e}; \\ \text{Gleichung für } f: y_0 &= x_0 \frac{\cos \beta_f}{\cos \alpha_f}, & z_0 &= x_0 \frac{\cos \gamma_f}{\cos \alpha_f}; \\ \text{Gleichung für } g: y_0 &= x_0 \frac{\cos \beta_g}{\cos \alpha_g}, & z_0 &= x_0 \frac{\cos \gamma_g}{\cos \alpha_g}; \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

nach der Deformation:

$$\left. \begin{aligned} y &= x \frac{\cos \beta_e + s \cos \gamma_e}{\cos \alpha_e}, \quad x = x \frac{\cos \gamma_e}{\cos \alpha_e} \text{ bzw. } y = x \frac{\cos \beta'_e}{\cos \alpha'_e}, \quad x = \frac{\cos \gamma'_e}{\cos \alpha'_e} \\ y &= x \frac{\cos \beta_f + s \cos \gamma_f}{\cos \alpha_f}, \quad x = x \frac{\cos \gamma_f}{\cos \alpha_f} \text{ bzw. } y = x \frac{\cos \beta'_f}{\cos \alpha'_f}, \quad x = \frac{\cos \gamma'_f}{\cos \alpha'_f} \\ y &= x \frac{\cos \beta_g + s \cos \gamma_g}{\cos \alpha_g}, \quad x = x \frac{\cos \gamma_g}{\cos \alpha_g} \text{ bzw. } y = x \frac{\cos \beta'_g}{\cos \alpha'_g}, \quad x = \frac{\cos \gamma'_g}{\cos \alpha'_g} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Für irgendeine Gittergerade lauten die entsprechenden Ausdrücke:

Vor der Deformation:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\cos \beta_0}{\cos \alpha_0} &= \frac{m e \cos \beta_e + n f \cos \beta_f + p g \cos \beta_g}{m e \cos \alpha_e + n f \cos \alpha_f + p g \cos \alpha_g}, \\ \frac{\cos \gamma_0}{\cos \alpha_0} &= \frac{m e \cos \gamma_e + n f \cos \gamma_f + p g \cos \gamma_g}{m e \cos \alpha_e + n f \cos \alpha_f + p g \cos \alpha_g}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Nach der Deformation:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\cos \beta}{\cos \alpha} &= \frac{m e (\cos \beta_e + s \cos \gamma_e) + n f (\cos \beta_f + s \cos \gamma_f) + p g (\cos \beta_g + s \cos \gamma_g)}{m e \cos \alpha_e + n f \cos \alpha_f + p g \cos \alpha_g}, \\ \frac{\cos \gamma}{\cos \alpha} &= \frac{\cos \gamma_0}{\cos \alpha_0} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Der Parameter einer Gittergeraden vor der Deformation ergibt sich zu:

$$\left. \begin{aligned} P_0^2 &= (m e \cos \alpha_e + n f \cos \alpha_f + p g \cos \alpha_g)^2 + \\ &+ (m e \cos \beta_e + n f \cos \beta_f + p g \cos \beta_g)^2 + \\ &+ (m e \cos \gamma_e + n f \cos \gamma_f + p g \cos \gamma_g)^2 = m^2 e^2 + n^2 f^2 + p^2 g^2 + \\ &+ 2 m n f e \cos \omega + 2 n p f g \cos \varepsilon + 2 p m g e \cos \varphi; \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

nach der Deformation hat er den Wert:

$$\begin{aligned}
 P^2 = & m^2 e^2 (1 + s^2 \cos^2 \gamma_e + 2s \cos \beta_e \cos \gamma_e) + \\
 & + n^2 f^2 (1 + s^2 \cos^2 \gamma_f + 2s \cos \beta_f \cos \gamma_f) + p^2 g^2 (1 + s^2 \cos^2 \gamma_g + \\
 & + 2s \cos \beta_g \cos \gamma_g) + 2mnef [\cos \alpha_e \cos \alpha_f + \cos \beta_e \cos \beta_f + \\
 & + \cos \gamma_e \cos \gamma_f + s^2 \cos \gamma_e \cos \gamma_f + s (\cos \beta_e \cos \gamma_f + \cos \beta_f \cos \gamma_e)] \\
 & + 2npfg [\cos \alpha_f \cos \alpha_g + \cos \beta_f \cos \beta_g + \cos \gamma_f \cos \gamma_g + \\
 & + s^2 \cos \gamma_f \cos \gamma_g + s (\cos \beta_f \cos \gamma_g + \cos \beta_g \cos \gamma_f)] \\
 & + 2mpg [\cos \alpha_e \cos \alpha_g + \cos \beta_e \cos \beta_g + \cos \gamma_e \cos \gamma_g + \\
 & + s^2 \cos \gamma_e \cos \gamma_g + s (\cos \beta_e \cos \gamma_g + \cos \beta_g \cos \gamma_e)].
 \end{aligned} \quad (12)$$

Für die drei Achsen e' , f' , g' hat (12) die spezielle Form:

$$\begin{aligned}
 P_{e'}^2 &= e^2 (1 + s^2 \cos^2 \gamma_e + 2s \cos \beta_e \cos \gamma_e) \\
 P_{f'}^2 &= f^2 (1 + s^2 \cos^2 \gamma_f + 2s \cos \beta_f \cos \gamma_f) \\
 P_{g'}^2 &= g^2 (1 + s^2 \cos^2 \gamma_g + 2s \cos \beta_g \cos \gamma_g).
 \end{aligned} \quad (13)$$

Im System (x, y, z) hat eine Ebene die Gleichung

$$Ax_0 + By_0 + Cz_0 = D; \quad (14)$$

sie ist eine Netzebene, wenn

$$D/(A \cos \alpha_e + B \cos \beta_e + C \cos \gamma_e) = qe,$$

$$D/(A \cos \alpha_f + B \cos \beta_f + C \cos \gamma_f) = rf,$$

$$D/(A \cos \alpha_g + B \cos \beta_g + C \cos \gamma_g) = tg,$$

wo q, r, t dem rationalen Zahlenkörper angehören.

Nach der Deformation lautet die Gleichung der durch (14) definierten Ebene:

$$Ax + By + (C - Bs)z = D \quad (15)$$

Im speziellen läßt sich unsere Aufgabe kurz dahin präzisieren: Es sind die Bedingungen aufzusuchen, die erfüllt sein müssen, damit ein gegebenes Gitter Γ (e, f, g) durch translative Bewegungen derart in ein Gitter Γ' (e', f', g') umgewandelt wird, daß beide einander äquivalent sind. Dann nur ist (e', f', g') ein Tripel von Vektoren, die auch im Gitter Γ (e, f, g) auftreten. Der Weg, auf dem ein derartiger Endzustand erreicht wird, geht im allgemeinen über Zustände, bei denen das ursprüngliche Gitter nicht erhalten bleibt. Der Endzustand ist somit dem einer Rekonstruktion vergleichbar.

§ 2. Die Bedingungen der Schiebung zur Identität (sog. Translationen).

Unter der Mannigfaltigkeit von Deformationen, die in den Rahmen dieser Untersuchung fällt, ist offenbar jene Deformation die einfachste, die einen jeden Gitterpunkt eines Translationsgitters in einen andern

desselben Translationsgitters überführt. Dieser einfachste Typus einer Schiebung soll eine zur Identität führende Schiebung (oder kurz Schiebung zur Identität) heißen.

In diesem Falle ist unzweifelhaft nach der Deformation das Gitter an sich unverändert; mit andern Worten: $\Gamma(e, f, g)$ und $\Gamma'(e', f', g')$ sind einander äquivalent, da die beiden Tripel von Einheitsvektoren e, f, g und e', f', g' primitive Tripel der gleichen Translationsgruppe darstellen, was sich durch Reduktion der den Gittern Γ und Γ' entsprechenden quadratischen Formen zeigen läßt. Da die zwei Koordinaten x, z im System x, y, z zur Schiebung invariant sind, muß ein jeder Gitterpunkt sich während des Schiebungsprozesses auf einer zur y -Achse, der Gleitrichtung, parallelen Geraden bewegen. Nach dieser Bewegung fällt er mit der Lage eines ursprünglichen Gitterpunktes zusammen, woraus folgt: Es müssen parallel zur Gleitrichtung Gittergeraden existieren; (und wegen der Übereinstimmung der Nullpunkte der beiden Achsensysteme x, y, z und e, f, g) die Gleitrichtung muß bei Schiebungen zur Identität selbst Gittergerade, d. h. rational im System e, f, g , sein.

Die Schiebung zur Identität führe den Gitterpunkt $[[mnp]]$ in den Gitterpunkt $[[m'n'p']]$ über; indem in (4) die sich aus (3) ergebenden Werte für $[[mnp]]$ und $[[m'n'p']]$ eingesetzt werden, und die für die y -Koordinate geltende Gleichung von (4) nach s aufgelöst wird, folgt für den Betrag der Schiebung:

$$s = \frac{(m' - m)e \cos \beta_e + (n' - n)f \cos \beta_f + (p' - p)g \cos \beta_g}{me \cos \gamma_e + nf \cos \gamma_f + pg \cos \gamma_g}, \quad (16)$$

der sich (wiederum gemäß der Definition der Schiebung zur Identität)

$$\text{in die Form bringen läßt: } s = \frac{N\tau_y}{z}, \quad (16a)$$

wo τ_y der Betrag der Periode in Richtung der y -Achse und N eine ganze Zahl ist. Wenn nun aber für jeden Gitterpunkt sz gleich einem ganzzahligen Vielfachen ein- und desselben Identitätsabstandes ist, so folgt daraus, daß die x -Werte der ursprünglichen Punkte $[[100]]$, $[[010]]$, $[[001]]$, d. h. $e \cos \gamma_e$, $f \cos \gamma_f$ und $g \cos \gamma_g$ sich wie ganze Zahlen verhalten. Geometrisch bedeutet dies, daß sich durch je drei Punkte auf den Einheitsvektoren eine zur xy -Ebene parallele Netzebene legen läßt. Damit aber ist folgende Erweiterung des oben ausgesprochenen Satzes über die Rationalität von Schiebungselementen im System e, f, g im Falle der Schiebung zur Identität gegeben: Bei einer zur Identität führenden Schiebung sind notwendigerweise Gleitrichtung η_1 und Gleitfläche K_1 rationale Elemente im System e, f, g . Außerdem gilt, daß die Größe sz einem Abstand zweier identischer Punkte in η_1 entspricht.

Damit sind die Bedingungen, die eine Schiebung zur Identität zu erfüllen hat, festgelegt, und es läßt sich nunmehr die Mannigfaltigkeit derartiger Deformationen für eine bestimmte Translationsgruppe genau fassen: Zu jeder Netzebene und zu jeder in ihr gelegenen Gittergeraden lassen sich unendlich viele Schiebungen zur Identität angeben, denen die gleiche Ebene der Schiebung zugeordnet ist, die sich voneinander aber durch den Betrag der Schiebung s_i (und eventuell deren Richtung, $+$ oder $-$) unterscheiden. Die Größen s_i sind der Bedingung unterworfen, ganzzahlige Vielfache ν_i einer Grundschiebungsgröße $s_0 = \pm \frac{\tau_y}{\alpha}$ zu sein. Um deren Gesamtheit zu überblicken, wähle man ein Paar primitiver Translationen (e, f) in der Gleitebene derart, daß f mit der Gleitrichtung zusammenfällt. Dann erhalten die Winkelgrößen zum Teil spezielle Werte, nämlich:

$$\cos \alpha_e = \sin \beta_e; \quad \cos \gamma_e = 0, \quad \cos \alpha_f = 0, \quad \cos \beta_f = 1, \quad \cos \gamma_f = 0.$$

Auf dieses Tripel bezogen wird die Gittergleichung (3)

$$\left. \begin{aligned} x_0 &= m e \sin \beta_e + p g \cos \alpha_g \\ y_0 &= m e \cos \beta_e + n f + p g \cos \beta_g \\ z_0 &= p g \cos \gamma_g \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Ein Punkt $[[mnp]]$ werde wie oben in den Punkt $[[m'n'p']]$ übergeführt; dabei ist $m' = m$ und $p' = p$, während $n' = n + Np$, wenn $s = N/f g \cos \gamma_g$, also Punkte mit $p = 1$ um Beträge geschoben werden, die das N -fache von f , dem Identitätsabstand in der Gleitrichtung, sind. Dabei soll der Fall $N = \pm 1$ die zur Ebene (e, f) als Gleitebene und zu f als Gleitrichtung gehörige Grundschiebung genannt werden, für welche die Transformationsgleichung besteht:

$$[[mnp]] \rightarrow [[m \ n + p \ p]] \quad \text{bzw.} \quad [[m \ n - p \ p]].$$

Die der Grundschiebung entsprechende Grundzone hat die Richtungsco-

$$\cos \alpha' = 0, \quad \cos \beta' = \sin \gamma', \quad \text{wobei gilt} \quad \tan \beta' = \frac{\alpha'}{\gamma'} = -\frac{2}{s} = -\frac{2g \cos \gamma_g}{Nf}.$$

Der Quotient $\frac{\alpha}{y}$ kann im Falle, daß Gitterpunkte allein betrachtet werden, nur eine diskontinuierlich unendliche Reihe von Werten annehmen, die gegeben sind durch:

$$\frac{\alpha}{y} = \frac{p g \cos \gamma_g}{m e \cos \beta_e + n f + p g \cos \beta_g}.$$

Die Grundzone ist nur dann eine Gittergerade, wenn die Bedingung

$$2(m e \cos \beta_e + p g \cos \beta_g) = -f(Np - 2n)$$

erfüllt ist: aus gegebener Rationalität von η_2 folgt ohne weiteres die von S . Die allgemeinen Transformationsformeln bei der Schiebung zur Identität lauten, wenn (HKL) das Symbol von K_1 , $[UVW]$ in (HKL) jenes von η_1 bedeutet:

Der Punkt $[[mnp]]$ wird in den Punkt $[[m'n'p']]$ übergeführt; dann gilt:

$$\left. \begin{aligned} m' &= m + U(mH + nK + pL)N \\ n' &= n + V(mH + nK + pL)N \\ p' &= p + W(mH + nK + pL)N. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Die Gerade $[uvw]$ wird in die Gerade $[u'v'w']$ übergeführt; es ist:

$$\left. \begin{aligned} u' &= u + U(uH + vK + wL)N \\ v' &= v + V(uH + vK + wL)N \\ w' &= w + W(uH + vK + wL)N. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Die Ebene (hkl) wird in die Ebene $(h'k'l')$ übergeführt und zwar gemäß den Transformationsgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} h' &= h + V(hK - Hk)N + W(hL - Hl)N \\ k' &= k + U(kH - Kh)N + W(kL - Kl)N \\ l' &= l + U(lH - Lh)N + V(lK - Lk)N. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Dieses letzte Gleichungssystem wird durchsichtiger, wenn mit $[u^*v^*w^*]$ das Zonensymbol der Zone $(HKL)/(hkl)$ in die Formeln eingeführt wird; es ist nämlich:

$$\begin{aligned} h' &= h + (Wv^* - Vw^*)N \\ k' &= k + (Uw^* - Wu^*)N \\ l' &= l + (Vu^* - Uv^*)N. \end{aligned} \quad (20a)$$

Die Aussage dieser Gleichungen ist offenbar: Jene Flächen, die der Zone $[UVW]$ angehören, erhalten durch die Deformation keine neuen Symbole; die Gleitrichtung ist daher der geometrische Ort des zur Schiebung invarianten Netzebenenzusammenhanges. Analog ist die Gleitebene der Ort jener Gittergeraden, die vor wie nach der Schiebung gleiches Symbol und gleichen Parameterwert besitzen. Die oben angegebenen Formeln vereinfachen sich wesentlich, wenn für (HKL) und $[UVW]$ spezielle Werte gewählt werden, wie dies unter Umständen bereits bei der üblichen Aufstellung des Kristalles der Fall sein kann⁴⁾.

⁴⁾ Ist $K_1 = (004)$, $\eta_1 = [040]$, so resultiert:

$$\begin{array}{ccc|ccc} m' &= m & & u' &= u & & h' &= h \\ n' &= n + pN & & v' &= v + wN & & k' &= k \\ p' &= p & & w' &= w & & l' &= l - kN. \end{array}$$

Interessant ist, daß wir die Transformationsformel dieser und aller anderen Schiebungen auch wie folgt schreiben können. Es werden $[400]$ $[040]$ $[004]$ in $[u'_1 v'_1 w'_1]$

Durch diese geometrischen Untersuchungen ist zwar die Schiebung zur Identität als ein mit der Gitterstruktur der Kristalle verträglicher Deformationsprozeß, noch nicht aber dessen Realität im Falle mechanischer Beanspruchung von Kristallen erwiesen. Indessen entsprechen die gewöhnlichen mechanischen Translationen vollständig diesem Deformationsvorgang, sofern Proportionalität des Schiebungsbetrages mit wachsendem Abstand von der Translationsfläche herrscht. Man hat diese Eigenschaft nur bei den Schiebungen gefordert, und es mußte dieser Punkt im besonderen etwas Gegensätzliches in die Darstellung der Schiebungen gegenüber jener der Translationen hineinbringen. Einzig G. Friedel hat

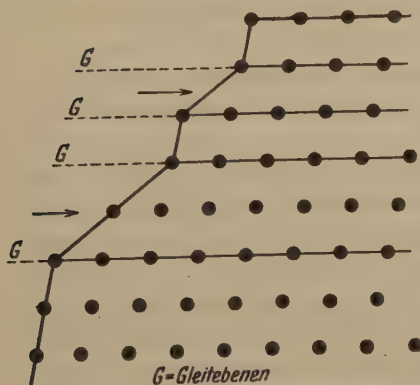


Fig. 1. Mechanische Translation aufgefaßt als Schiebung zur Identität.

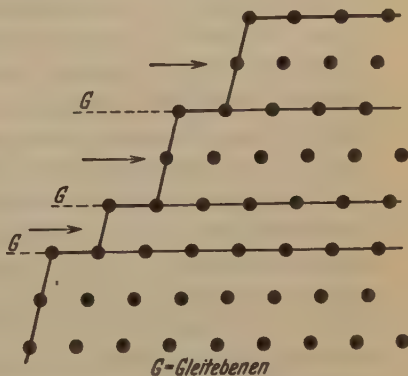


Fig. 2. Mechanische Translation in der bisherigen Darstellung.

diese zusätzliche Bedingung auch im Falle der Translationen als eine für die widerspruchsslose Erklärung des Beobachtungsmaterials notwendige betrachtet. Die beiden Auffassungen finden sich in den Fig. 1 und 2 einander gegenübergestellt.

Besonders charakteristisch für die neue Auffassung ist, daß jetzt auch bei der sogenannten gewöhnlichen Translation jede Gittergerade und jede Netzebene für sich verfolgt wird. Aus $[uvw]$ ist im allgemeinen ein neues $[u'v'w']$ entstanden, aus (hkl) ein neues $(h'k'l')$. Das ist der Sinn der oben für diesen Fall zum erstenmal gegebenen Transformations-

$[u_2'v_2'w_2'] [u_3'v_3'w_3']$ umgewandelt, $(400) (010) (004)$ in die entsprechend bezeichneten $(h'k'l')$ -Flächen. Dann bestehen zu Recht:

$$\begin{aligned} u' &= uu_1 + vv_2 + ww_3 \\ v' &= uv_1 + vv_2 + ww_3 \\ w' &= uu_1 + vv_2 + ww_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h' &= hh_1 + kh_2 + lh_3 \\ k' &= hk_1 + kk_2 + lk_3 \\ l' &= hl_1 + kl_2 + ll_3 \end{aligned}$$

Es gelten die gewöhnlichen geometrischen Transformationsformeln für den mechanischen Vorgang.

gleichungen. Erst diese Analogie in der Behandlung der gewöhnlichen Translationen mit denen der früher allein als Schiebungen angesehenen Vorgänge deckt die engen Beziehungen zwischen beiden auf.

Wenn man die Schiebungen zur Identität mit den gewöhnlichen Translationen identifiziert, so soll damit natürlich nicht gesagt werden, das gesamte Kristallgebäude werde einem einheitlichen Schiebungsprozeß unterworfen. Es werden vielmehr nur relativ kleine Gitterteile sein, die sich unter Erhaltung ihres vollständigen Zusammenhanges in der geforderten Weise deformieren; nicht längs einer Gleitfläche, sondern einer Schar paralleler Gleitebenen wird die Bewegung des Gitters erfolgen.

Nach beendigter Deformation läßt sich aber die Umformung als eine Summe vieler Schiebungen zur Identität darstellen, die zu einem Zusammenhang von Gitterteilen geführt hat, der jenem einer Parallelverwachsung zahlreicher Kristallindividuen bzw. einer polysynthetischen Zwillingbildung durchaus analog ist.

Daß diese Auffassung der Translationen ihrem Werte nach über den einer nur formal anders gerichteten Darstellung hinausgeht (was sie zunächst darstellen würde, solange Experimente nicht zu ihren Gunsten entschieden hätten), zeigt das folgende, aus dem sich auch die Grundlagen für die zwischen beiden Auffassungen entscheidenden Experimente zu ergeben scheinen: Wie oben mehrfach erläutert, läßt sich einem jeden Gitterpunkt $[[m'n'p']]$ im geschobenen Gitterteil ein Gitterpunkt $[[mnp]]$ im ungeschobenen Gitterteil als Ausgangslage zuordnen. Die hierfür hinreichende und notwendige Bedingung ist die Ganzzahligkeit von N .

Ist hingegen N ein durch rationale Zahlen ausdrückbarer Bruch $\frac{\nu}{\mu}$, wobei $\mu > \nu$, so wird durch die Schiebung zur Identität zwar ein übergeordnetes Gitter in sich übergeführt, ein Teil der Gitterpunkte des Translationsgitters hat dagegen nach der Deformation andere Lagebeziehungen als im ungestörten Gitter. Wenn N dem rationalen Zahlenkörper angehört, bleibt das System der Gittergeraden im deformierten Gitter dem des ursprünglichen Gitters isogonal. Bei fortschreitend wachsendem Schiebungsbetrag nimmt s eine Anzahl diskreter Werte ein, für welche Isogonalität des deformierten Gitters mit dem ursprünglichen besteht. Unter diesen s -Werten sind jene weiterhin ausgezeichnet, die eine vollständige Rekonstruktion des Gitters ermöglichen. Bei s -Werten, denen keine vollständige Rekonstruktion des Gitters entspricht, ist die partielle Rekonstruktion um so umfassender, je einfacher der Bruch $N = \frac{\nu}{\mu}$ gebaut ist.

Somit wird während der Translation eine Reihe von Zuständen durchlaufen, unter denen stets energetisch ausgezeichnete auftreten¹⁾. In verschiedenem Grad partielle Rekonstruktion, vollständige Rekonstruktion und völlig neuer Gitterzustand folgen sich wechselweise. Wenn ein durch Translation deformiertes Kristallgebäude Spannungen oder innere Gitterzerstörung an gewissen Punkten aufweist, so kann dies nur im Mangel völliger Rekonstruktion liegen. Der Idealfall, daß auf diesem komplizierten Weg der Deformation hindernislos ein dem Anfangszustand völlig äquivalenter Endzustand erreicht wird, ist vermungsweise selten, sicher nicht häufiger als bei den Schiebungen im engeren Sinne.

§ 3. Die Bedingungen der Schiebungen, die zu Zwillingsstellung nach η_1 führen (sog. Schiebungen II. Art).

Nach den abschließenden Betrachtungen der zur Identität führenden Schiebungen erhebt sich die Frage: Kann bei einem von Null aus anwachsenden Betrag der Schiebung nicht auch ein dem ursprünglichen Gitter identisches, aber hierzu verschieden orientiertes Gitter durch Schiebung entstehen? Es ist selbstverständlich, daß dann eine von der Parallelverschiebung in Richtung η_1 verschiedene Deckoperation bestehen muß. Da, wie oben schon betont, im System x, y, z der Quotient zweier Koordinaten, $\frac{x}{z}$, zur Schiebung invariant ist, während $y = y_0 + sx_0$ wird, kommt für einen endlichen Wert von s bei direkter Symmetriestellung die Verknüpfung $y \rightarrow -y_0$ als zweite Deckoperation in erster Linie in Frage²⁾. Da der Wert von y unabhängig von x ist, kann diese zweite Deckoperation in gleicher Weise auf den Punkt mit x_0 oder $-x_0$ als x -Koordinate angewandt werden. Es sind somit folgende Zuordnungen von Punkten möglich:

1. $[xyz]$ zugeordnet einem Punkt $[[x_0\bar{y}_0x_0]]$, Spiegelung nach der xz -Ebene, bei zentrosymmetrisch gebauter Basisgruppe auch als Drehung nach der y -Achse um π aufzufassen, da dann $[xyx_0]$ auch $[[\bar{x}_0y_0\bar{x}_0]]$ zugeordnet werden kann. Es entstehen Zwillinge nach der Gleitrichtung.
2. $[xy\bar{x}]$ zugeordnet einem Punkt $[[\bar{x}_0\bar{y}_0x_0]]$, Drehung nach der x -Achse um π , bei zentrosymmetrischer Basisgruppe auch als Spiegelung nach der xy -Ebene aufzufassen, da dann auch die Zuordnung $[xyx_0] \rightarrow [[x_0y_0\bar{x}_0]]$ möglich ist. Es bilden sich Zwillinge nach der Gleitfläche.

1) Daraus scheint zu folgen, daß bei größeren Deformationen das Hookesche Gesetz nicht gelten kann.

2) Über die allgemeine Aufgabe siehe Seite 437.

Da unsere Untersuchung sich von vornherein auf die Translationsgruppe und deren Deformation beschränkt, sind die oben angegebenen Deutungen, die Zentrosymmetrie der Struktur zur Voraussetzung haben, erfüllt. Im Vergleich mit den Schiebungen zur Identität ist ferner folgender Punkt wesentlich: Die genannten Deckoperationen erzeugen Zwillingsstellungen unter den beiden Gitterhälften, die nur für die Lage der Gitterpunkte und nicht für die sich dort befindenden Partikeln Gültigkeit haben, es sei denn, daß die Teilchen Kugelsymmetrie besitzen¹⁾. Um die Teilchen in den beiden Gitterhälften den vorhandenen Deckoperationen entsprechend zu orientieren, sind neben den Schiebungsbewegungen zusätzliche Bewegungen notwendig, falls die Teilchensymmetrie überhaupt eine digyrische oder symmetrieebene Zuordnung der Teilchen in der geschobenen Gitterhälfte zu jenen in der ungeschobenen erlaubt. (Siehe hierzu die Fig. 3.)

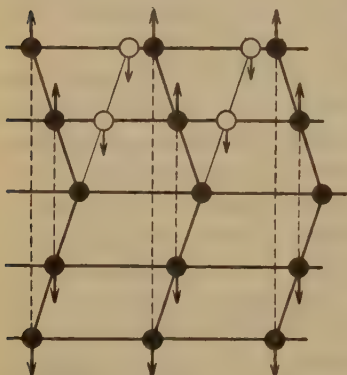


Fig. 3. Teilchenstellung vor und nach der Schiebung.

In diesem Paragraph erfolgt die Behandlung des Falles 4; jene von Fall 2 bildet den Inhalt des § 4.

Hinsichtlich der Deformation gelten wieder die Überlegungen des § 2, so daß auch hier die Gleitrichtung Gittergerade sein muß²⁾. Um die Darstellung zu vereinfachen, werde das Tripel primitiver Translationen insofern wie

in § 2 gewählt, als \vec{f} mit η_1 zusammenfalle. Dann lautet die Gittergleichung vor der Deformation:

$$\left. \begin{aligned} x_0 &= m e \cos \alpha_e + p g \cos \alpha_g \\ y_0 &= m e \cos \beta_e + n f + p g \cos \beta_g \\ x_0 &= m e \cos \gamma_e + p g \cos \gamma_g, \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

nach der Deformation:

1) Diese Annahme ist für alle weiteren Betrachtungen gemacht worden.

2) Es gilt:

$$\begin{aligned} x &= m_2 e \cos \alpha_e + n_2 f \cos \alpha_f + p_2 g \cos \alpha_g = x_0 = m_1 e \cos \alpha_e + n_1 f \cos \alpha_f + p_1 g \cos \alpha_g \\ x &= m_2 e \cos \gamma_e + n_2 f \cos \gamma_f + p_2 g \cos \alpha_g = x_0 = m_1 e \cos \gamma_e + n_1 f \cos \gamma_f + p_1 g \cos \gamma_g, \end{aligned}$$

woraus folgt:

$$(m_2 - m_1) e \cos \alpha_e + (n_2 - n_1) f \cos \alpha_f + (p_2 - p_1) g \cos \alpha_g = 0$$

$$(m_2 - m_1) e \cos \gamma_e + (n_2 - n_1) f \cos \gamma_f + (p_2 - p_1) g \cos \gamma_g = 0.$$

Punkte $[[m_2 - m_1, n_2 - n_1, p_2 - p_1]]$ gehören somit der y -Achse mit x und $z = 0$ an.

$$\left. \begin{aligned} x &= me \cos \alpha_e + pg \cos \alpha_g \\ y &= me (\cos \beta_e + s \cos \gamma_e) + nf + pg (\cos \beta_g + s \cos \gamma_g) \\ z &= me \cos \gamma_e + pg \cos \gamma_g \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Andererseits müssen sich die Koordinaten x, y, z in der Form schreiben lassen:

$$\left. \begin{aligned} x &= m^* e \cos \alpha_e + p^* g \cos \alpha_g \\ -y &= m^* e \cos \beta_e + n^* f + p^* g \cos \beta_g \\ z &= m^* e \cos \gamma_e + p^* g \cos \gamma_g \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

wenn $[m^* n^* p^*]$ das Symbol jenes Punktes in der noch ungeschobenen Gitterhälfte bedeutet, zu welchem der Punkt $[m' n' p']$, hervorgegangen aus dem Punkte $[mnp]$, nach beendigem Schiebungsprozeß in Zwillingsstellung nach der xz -Ebene stehen würde. Daraus folgt

$$\begin{aligned} (m - m^*)e \cos \alpha_e &= (p^* - p)g \cos \alpha_g \\ (m - m^*)e \cos \gamma_e &= (p^* - p)g \cos \gamma_g, \end{aligned}$$

so daß (Nichtkomplanarität der Einheitsvektoren e, f, g vorausgesetzt) $m = m^*$ und $p = p^*$ sein muß. Dies in der mittleren Gleichung des Systems (23) eingetragen und der mittleren Gleichung des Systems (22) gleichgesetzt, ergibt eine Gleichung für s , die für den Betrag der Schiebung liefert

$$s = - \frac{2me \cos \beta_e + 2pg \cos \beta_g + (n + n^*)f}{me \cos \gamma_e + pg \cos \gamma_g}. \quad (24)$$

Vergleich mit der Gittergleichung zeigt, daß s aufgefaßt werden kann als $-2 \frac{Y}{Z}$, wenn Y die y -Koordinate des Punktes $[2m, n + n^*, 2p]$ und Z dessen x -Koordinate bedeutet. Dieser Zusammenhang zwischen der y - und x -Koordinate mit der Größe s gilt nun aber für alle Punkte der zweiten Kreisschnittebene vor der Deformation; somit muß in diesem Falle die zweite Kreisschnittebene rational im System e, f, g sein.

Für die beiden speziellen Punkte $[100]$ bzw. $[001]$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} s &= -(2e \cos \beta_e + n^* f) / e \cos \gamma_e \quad \text{bzw.} \quad s = -(2g \cos \beta_g + n^* f) / g \cos \gamma_g \\ \text{bzw.} \quad s &= - \frac{2 \cos \beta_e}{\cos \gamma_e} - \frac{n^* f}{e \cos \gamma_e} = - \frac{2 \cos \beta_g}{\cos \gamma_g} - \frac{n^* f}{g \cos \gamma_g}, \end{aligned} \quad (25)$$

was sich wieder deuten läßt als:

$$-2 \frac{\cos \beta \text{ der Zone } [2n^*0]}{\cos \gamma \text{ der Zone } [2n^*0]} \quad \text{bzw.} \quad -2 \frac{\cos \beta \text{ der Zone } [0n^{*'}2]}{\cos \gamma \text{ der Zone } [0n^{*'}2]}. \quad (26)$$

Wird durch diese Art der Schiebung somit $[100]$ in Zwillingsstellung zu $[1n^*0]$ gebracht, so liegt $[2n^*0]$ in der dieser Schiebung zugehörigen

zweiten Kreisschnittebene. Gelangt $[004]$ in Zwillingsstellung zu $[0n^{*'}4]$, so liegt $[0n^{*'}2]$ in der zweiten Kreisschnittebene. Durch die Substitution

$$e' = [2n^*0] \quad g' = [0n^{*'}2]$$

vereinfachen sich die oben angegebenen Ausdrücke für s zu:

$$s = -2 \frac{\cos \beta' e}{\cos \gamma' e} \quad \text{bzw.} \quad s = -2 \frac{\cos \beta' g}{\cos \gamma' g}. \quad (27)$$

Vergleich von (27) mit (25) zeigt, daß sich in den Ebenen (100) und (004) die gleiche Schiebung als Summe zweier Teildeformationen auffassen läßt: Zunächst eine Schiebung, die $[400]$ bzw. $[004]$ in die geforderte Zwillingsstellung überführt, sodann eine Schiebung zur Identität gemäß den Gliedern $\frac{n^*f}{e \cos \gamma_e}$ bzw. $\frac{n^{*'}f}{g \cos \gamma_g}$ in (25).

Diese Möglichkeit der Zerlegung eines allgemeinen Schiebungsprozesses wird besonders deutlich, wenn e und g (wie oben e' und g') in der zweiten Kreisschnittebene liegen; dann wird $n^* = -n$, so daß

$$s_1 = -\frac{2me \cos \beta_e + 2pg \cos \beta_g}{me \cos \gamma_e + pg \cos \gamma_g}.$$

Somit läßt sich unser allgemeineres s der Gleichung (24) darstellen als

$$s = s_1 - \frac{(n + n^*)f}{me \cos \gamma_e + pg \cos \gamma_g} = s_1 + s_2, \quad (28)$$

wobei s_2 den Charakter einer Schiebung zur Identität besitzt, während s_1 die zur Ebene (e, g) und zur Richtung f gehörige Grundschiebung zweiter Art (mit Zwillingsbildung nach f und (e, g) als zweite Kreisschnittebene) heißen soll. Eine jede mit f als Gleitrichtung mögliche Schiebung ergibt sich in dieser Weise als Kombination einer Schiebung zur Identität mit der Grundschiebung zweiter Art, die dieser Richtung zugeordnet werden kann. Wegen der unter den Schiebungselementen herrschenden geometrischen Beziehungen ist es ebenso zweckmäßig, statt zu einem gegebenen f alle einfachen Ebenen als zweite Kreisschnittebenen anzugeben, eine ausgezeichnete Ebene als zweite Kreisschnittebene der Grundschiebung zu wählen und dann alle möglichen Kombinationen der beiden elementaren Deformationsprozesse aufzustellen. Die Wahl dieser zweiten Kreisschnittebene ist zunächst willkürlich; indessen dürfte es vorteilhaft sein, hierzu jene Ebene auszusuchen, welche f zu einem primitiven Elementarparallelepiped ergänzt und deren Winkel ϑ mit der Gleitrichtung einen Winkel bildet, der möglichst wenig von 90° abweicht. Die hierzu gehörende, einfache Schiebung soll die zu f reduzierte Schiebung II. Art genannt werden. Für diese ist nach dieser

Festsetzung die Bedingung, daß e und g ein Paar primitiver Translationen in K_2 bilden, definitionsgemäß immer erfüllt.

Die einer Gleitrichtung f zugeordnete Mannigfaltigkeit von Schiebungen haben die xx -Koordinatenebene gemeinsam, unterscheiden sich aber voneinander durch verschiedene Lage der Schiebungselemente K_1 , K_2 und S , von denen K_1 und S im allgemeinen irrationale Elemente im System e, f, g sind.

Führt die Schiebung $[100]$ in $[1n^*0]$ und $[001]$ in $[0n^{*'}1]$ über, so wird das Symbol der zweiten Kreisschnittebene als rationale Fläche, die $[2n^*0]$ und $[0n^{*'}2]$ enthält, $(n^*\bar{2}n^{*'})$. Führt man die Schiebung auf eine Schiebung II. Art mit (010) als zweiter Kreisschnittebene + eine

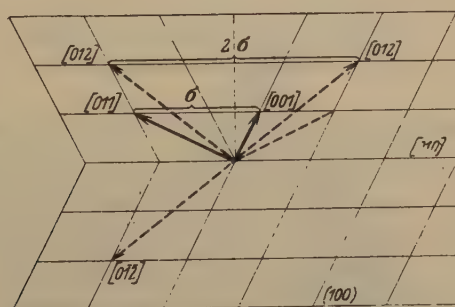


Fig. 4. Die Figur zeigt in der Ebene (100) die Schiebung $[001] \rightarrow [012]$ in der Zwillingsstellung. Dieselbe Operation führt $[012]$ in $[012]$ der Zwillingsstellung über. Drehung um 180° mit $[010]$ als Drehachse bringt $[012]$ der Zwillingsstellung in die Lage von $[0\bar{1}2]$ des nicht deformierten Teiles.

Schiebung zur Identität zurück, so wird das Symbol der rationalen Gleitfläche der Schiebung zur Identität $(n^*0n^{*'})$. Es gilt also zusammenfassend bei $[0\bar{1}0]$ als Gleitrichtung:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Schiebung 2. Art mit} \\ (n^*\bar{2}n^{*'}) \text{ als } K_2 \text{ und} \\ \text{irrationalem } K_1 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Schiebung 2. Art mit} \\ (010) \text{ als } K_2 \text{ und} \\ \text{irrationalem } K_1 \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Schiebung zur Identität} \\ \text{mit irrationalem } K_2 \text{ und} \\ (n^*0n^{*'}) \text{ als } K_1 \end{array} \right\}$$

Eine Erläuterung geben weiterhin die Figuren 4 und 5.

Die Transformationsformeln der Schiebung II. Art erhalten ihre einfachste Form für $K_2 = (010)$ und $\eta_1 = [010]$. Sie sollen indessen hier in allgemeinsten Form mit $[UVW]$ als Gleitrichtung und (HKL) als zweiter Kreisschnittebene angegeben werden (sie wurden bereits mehrfach abgeleitet; vollständigkeithalber sollen sie indessen auch hier Erwähnung finden):

Ein Punkt $[mnp]$ wird in den Punkt $[m'n'p']$ übergeführt; dann gilt:

$$\left. \begin{aligned} m' &= m - 2U \frac{Hm + Kn + Lp}{HU + KV + LW} \\ n' &= n - 2V \frac{Hm + Kn + Lp}{HU + KV + LW} \\ p' &= p - 2W \frac{Hm + Kn + Lp}{HU + KV + LW} \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Die Gerade $[uvw]$ wird zur Geraden $[u'v'w']$. Die hierüber geltenden Transformationsformeln sind denen von (29) analog gebaut.

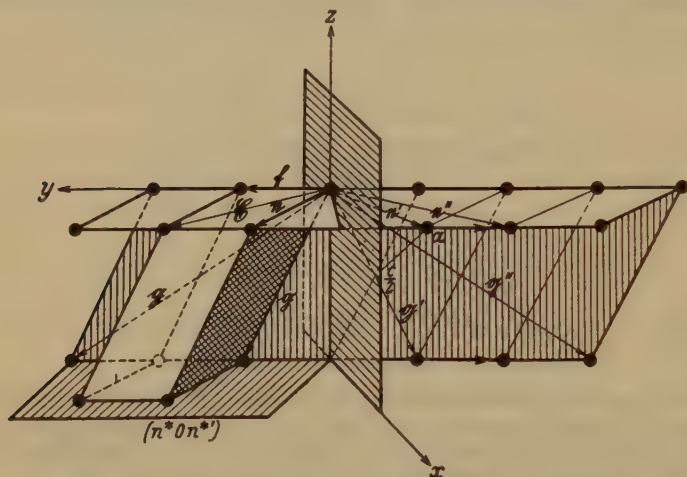


Fig. 5. Die Figur soll die Zerlegung einer Schiebung II. Art illustrieren. Es werde e in e'' (symmetrisch zu e) und g in g'' (symmetrisch zu g) übergeführt. Diese Schiebung läßt sich zerlegen in die Schiebung: e in e' und g in g' + die Schiebung zur Identität: e' in e'' und g' in g'' . Für die letztere ist, da $n^* = 4$ und $n^{**} = 2$, eine

Ebene parallel f und der Geraden $\left(a \frac{c}{2}\right)$ Gleitfläche.

Eine Ebene (hkl) wird in die Ebene $(h'k'l')$ transformiert; dabei ist:

$$\begin{aligned} h':k':l' &= h(HU + KV + LW) - 2H(hU + kV + lW) : \\ & k(HU + KV + LW) - 2K(hU + kV + lW) : \\ & l(HU + KV + LW) - 2L(hU + kV + lW). \end{aligned}$$

Nur wenn der Faktor $(HU + KV + LW) = \pm 4$ oder ± 2 ist, wird das Gitter völlig in sich selbst übergeführt; für $(HU + KV + LW) > 2$ gilt dies nur für ein Teilgitter. Wenn (hkl) in der Zone $[UVW]$ liegt, ist $(hkl) = (h'k'l')$; dasselbe gilt für $(hkl) = (HKL)$.

Unter Umständen kann es zweckmäßig sein, zunächst die Symbole der Flächen (100) , (010) , (001) und der Zonen $[100]$, $[010]$, $[001]$ nach

der Deformation aufzustellen, und hieraus dann die Symbole allgemeiner Zonen und Flächen nach der Deformation zu ermitteln. (Siehe Fußnote S. 422.) Die Zusammensetzung einer beliebigen Schiebung II. Art aus einer Grundschiebung II. Art und einer Schiebung zur Identität läßt sich naturgemäß auch aus den Transformationsformeln erkennen. Diese können nach diesen Gesichtspunkten gegliedert werden; doch wollen wir hier darauf nicht eingehen.

§ 4. Die Bedingungen der Schiebungen, die zu Zwillingsstellung nach K_1 führen (sog. Schiebungen I. Art).

Der zu Anfang des § 3 erwähnte Fall II führt zu den Schiebungen I. Art, d. h. zu jenen, durch die der deformierte Teil zum nicht geschobenen in Zwillingsstellung nach der xy -Ebene steht.

Dann gelten unter Berücksichtigung der Zentrosymmetrie offenbar die Gleichungen¹⁾:

$$\begin{aligned} x &= x_0 = me \cos \alpha_e + nf \cos \alpha_f + pg \cos \alpha_g = m'e \cos \alpha_e + n'f \cos \alpha_f + \\ &\quad + p'g \cos \alpha_g, \\ y &= me (\cos \beta_e + s \cos \gamma_e) + nf (\cos \beta_f + s \cos \gamma_f) + \\ &\quad + pg (\cos \beta_g + s \cos \gamma_g), \\ x &= x_0 = me \cos \gamma_e + nf \cos \gamma_f + pg \cos \gamma_g = \\ &\quad - (m'e \cos \gamma_e + n'f \cos \gamma_f + p'g \cos \gamma_g), \text{ woraus folgt, daß:} \\ &\quad \left. \begin{aligned} e(m - m') \cos \alpha_e + f(n - n') \cos \alpha_f + g(p - p') \cos \alpha_g &= 0 \\ e(m + m') \cos \gamma_e + f(n + n') \cos \gamma_f + g(p + p') \cos \gamma_g &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (30) \end{aligned}$$

Faßt man $(m - m')$, ... und $(m + m')$, ... je als ein Tripel neuer Punktkoordinaten auf, so ist gemäß (30) im ersten Tripel die x -Koordinate, im zweiten Tripel die z -Koordinate gleich Null. Dies bedeutet aber, daß in K_1 und S je eine Gittergerade existiert und zwar unabhängig voneinander und nicht etwa in Form der gemeinsamen Geraden η_1 , die irrational sein kann. Die Richtung der in K_1 gelegenen Gittergeraden ist jedoch von sx abhängig; K_1 muß demnach notwendigerweise eine Netzebene sein, d. h. im Falle der Schiebungen I. Art ist K_1 rational im System e, f, g .

Einfachheitshalber wähle man das der Betrachtung zugrunde gelegte Tripel primitiver Translationen derart, daß e und f in K_1 liegen. Dadurch erhalten folgende Winkelgrößen spezielle Werte:

$$\cos \alpha_e = \sin \beta_e; \cos \gamma_e = 0, \cos \alpha_f = \sin \beta_f, \cos \gamma_f = 0.$$

Das Gitter wird schiebungsfähig sein, wenn die Gittergerade g durch den

¹⁾ Wir wählen hier im Gegensatz zu § 3 den Vergleich zwischen neuer Punktlage und nicht deformierten Gitterpunktlagen. In § 3 wurde die neue Punktlage mit einem Punkt im deformierten Teil vor der Deformation verglichen.

Deformationsprozeß in eine Gittergerade übergeführt wird, die mit e und f wiederum ein primitives Tripel bildet. Zweckmäßigerweise wird K_1 zu (001) und g zu $[001]$ gemacht. g wird dann in eine Gerade $[uv1]$ übergehen; der auf die ursprünglichen Achsen bezogene Punkt $[[001]]$ wird zu $[[mn1]] = [[uv1]]$.

Dann ergibt sich an Hand der Formeln (9) und (10) unter Berücksichtigung der wegen der speziellen Wahl des Systems e, f, g geltenden Winkelbeziehungen und der Bedingung, daß $[uv1]$ im alten Gitter $[uv1]$ entsprechen muß,

$$\frac{\cos \alpha_g}{\cos \gamma_g} = \frac{ue \cos \alpha_e + vf \cos \alpha_f + g \cos \alpha_g}{-g \cos \gamma_g} \quad (34),$$

$$\frac{\cos \beta_g + s \cos \gamma_g}{\cos \gamma_g} = \frac{ue \cos \beta_e + vf \cos \beta_f + g \cos \beta_g}{-g \cos \gamma_g} \quad (32).$$

Aus (32) findet man für s :

$$s = - \frac{ue \cos \beta_e + vf \cos \beta_f}{g \cos \gamma_g} - \frac{2 \cos \beta_g}{\cos \gamma_g} \quad (33).$$

Löst man (34) nach $g \cos \alpha_g$ auf, trägt diese Beziehung in den Ausdruck $\frac{\cos \beta_g + s \cos \gamma_g}{\cos \alpha_g}$ ein, so erhält man ebenfalls für s die Gleichung (33).

Sie gibt somit s , wenn g in die zu $[uv1]$ spiegelbildliche Gerade übergeführt wird. Die Winkel $\beta_e, \beta_f, \beta_g, \gamma_g$ lassen sich aus $\varepsilon, \varphi, \omega$ und u, v berechnen; es genügen hierzu die 3 Gleichungen, die unter den Winkeln $\varepsilon, \varphi, \omega$ und $\alpha_e, \beta_e, \gamma_e; \alpha_f, \beta_f, \gamma_f; \alpha_g, \beta_g, \gamma_g$ bestehen und als vierte die Beziehung unter den drei Winkeln $\alpha_g, \beta_g, \gamma_g$. Die Größen $\cos \alpha_e$ und $\cos \alpha_f$ werden dabei (wiederum wegen der speziellen Wahl des Vektorentripels e, f, g) ersetzt durch $\sin \beta_e$ und $\sin \beta_f$, während für $\cos \alpha_g$ der Wert einzusetzen ist, der sich aus (34) ergibt.

Dabei bestimmen die Winkel β_e und β_f die Lage der Gleitrichtung η_1 in der Ebene (e, f) . Der diskontinuierlich unendlichen Mannigfaltigkeit von Paaren ganzer Zahlen u, v entspricht bei festem β_e und β_f eine ebensolche Mannigfaltigkeit von $\cos \alpha_g$ -Werten, d. h. von zu einer Gleitrichtung möglichen g -Richtungen.

$$\text{Gemäß (9) gilt } \frac{ue \cos \beta_e + vf \cos \beta_f + 2g \cos \beta_g}{2g \cos \gamma_g} = \frac{\cos \beta_{[uv2]}}{\cos \gamma_{[uv2]}}, \text{ woraus}$$

$$\text{zusammen mit (33) folgt, } s = - \frac{2 \cos \beta_{[uv2]}}{\cos \gamma_{[uv2]}}.$$

Wird $[uv2]$ zur g' -Achse gewählt, deren Richtungs cos mit $\cos \alpha'_g, \cos \beta'_g, \cos \gamma'_g$ bezeichnet werden sollen, so folgt aus der Beziehung $\cos \alpha'_g = ue \sin \beta_e + vf \cos \alpha_f + 2g \cos \alpha_g$ und der Gleichung (34), $\cos \alpha'_g = 0$, d. h.: g' liegt in S , und zwar ist g' die Gittergerade, deren Existenz in S aus

der zweiten Gleichung von (30) bereits oben gefolgert wurde. Somit gilt $\cos^2 \beta_g' = \sin^2 \gamma_g'$. Die Richtungscos der Geraden g' stehen mit s in der Beziehung $s = -2 \frac{\cos \beta_g'}{\cos \gamma_g'} = -2 \operatorname{tg} \gamma_g' = -2 \operatorname{cotg} \beta_g'$. Dies aber sind gerade die Bedingungen, die die Grundzone η_2 charakterisieren, so daß gilt: im Falle der Schiebung I. Art ist neben K_1 auch η_2 rational im System e, f, g .

Die einfachste Darstellung der Schiebung wählt die Grundzone zur g -Achse, so daß die Beziehungen gelten: $\cos \alpha_e = \sin \beta_e$, $\cos \gamma_e = 0$; $\cos \alpha_f = \sin \beta_f$, $\cos \gamma_f = 0$; $\cos \alpha_g' = 0$, $\cos \beta_g' = \sin \gamma_g'$. In diesem Falle ergibt sich: durch Einsetzen dieser Werte in die Gleichungen, die unter den Winkeln $\varepsilon, \varphi, \omega$ und $\alpha_e, \beta_e, \gamma_e; \alpha_f, \beta_f, \gamma_f; \alpha_g, \beta_g, \gamma_g$ bestehen,

$$\operatorname{tg} \beta_f = \frac{\cos \varepsilon' \cos \omega - \cos \varphi'}{\sin \omega \cos \varepsilon'},$$

woraus bei derart berechnetem β_f folgt: $\cos \beta_g = \frac{\cos \varepsilon'}{\cos \beta_f}$.

Zudem ist aber auch:

$$\cos \gamma_g = 1/\sin \omega \cdot \sqrt{1 - \cos^2 \omega - \cos^2 \varphi' - \cos^2 \varepsilon' + 2 \cos \omega \cos \varphi' \cos \varepsilon'}.$$

Es lassen sich also aus der Grundzone und der Gleitebene die Lage der Ebene der Schiebung, die Gleitrichtung und der Betrag der Schiebung berechnen.

Sind die beiden ganzen Zahlen u, v in (33) (im ursprünglichen System der Vektoren e, f, g) gerade, so wird $[uv2]$ als $\left[\frac{u}{2} \frac{v}{2} 1\right]$ das Vektorenpaar e und f zu einem primitiven Tripel ergänzen. Andernfalls ist das Parallelepiped gebildet aus e, f , und η_2 doppeltprimitiv. Der oben ausgesprochene Satz über die Mannigfaltigkeit der einer bestimmten Gleitrichtung zugehörigen, möglichen Schiebungen läßt sich demnach auch so fassen: Jede Gittergerade, die mit einem primitiven Paar von Translationen in der Gleitfläche ein höchstens doppeltprimitives Elementarparallelepiped bildet, kann Grundzone η_2 einer Schiebung sein, die zu Zwillingen nach K_1 führt. Die einzelnen dieser Schiebungen können statt durch das Paar ganzer Zahlen u, v und η_1 ebensogut durch den geometrischen Charakter dieser Elementarbereiche gekennzeichnet werden.

Damit aber ist der Inhalt der Gleichung (33) noch nicht erschöpft, und es ist im besondern weiterhin die Frage nach den Beziehungen zu den beiden andern möglichen Schiebungsprozessen aufzuwerfen. Bereits die in (33) gegebene Darstellung von s läßt den Betrag der Schiebung als eine Summe von zwei Gliedern erscheinen. Die geometrische Deutung wird durchsichtiger, wenn statt s der Ausdruck $sg \cos \alpha_g$ betrachtet wird,

d. h. der Betrag der Schiebung, den Punkte der zur Gleitebene nächst benachbarten Gitterebene erfahren. Diese Größe aber ist die Summe von folgenden Größen:

Projektion der Translation $ue + vf$ auf die Gleitrichtung und

Projektion auf die Gleitrichtung der Projektion von $2g$ auf die Gleitebene

(siehe hierüber auch die Figuren 6 und 7). Damit ist aber auch für den Schiebungsprozeß I. Art die Möglichkeit einer Zerlegung in eine Grundschiebung, die den Punkt $[[001]]$ in Spiegelstellung zum Punkte $[[00\bar{1}]]$ führt, und eine Schiebung zur Identität mit K_1 als Gleitfläche und $ue + vf$ als Gleitrichtung nachgewiesen. Die erste Schiebung erfolgt im allgemeinen nach einer irrationalen Richtung, die zweite hingegen nach einer rationalen;

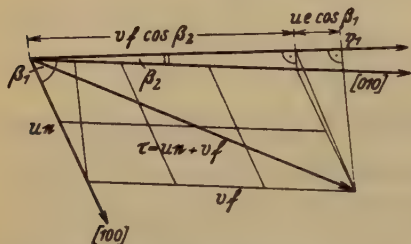


Fig. 6. Projektion der Translation $ue + vf$ auf die Gleitrichtung.

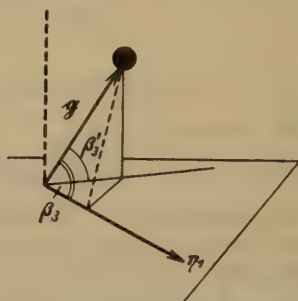


Fig. 7. Projektion auf die Gleitrichtung der Projektion von g auf die Gleitebene.

die resultierende Gleitrichtung ist daher im allgemeinen irrational. Die Länge der den beiden Teilbewegungen entsprechenden Verschiebungsvektoren ist

$$|\mathfrak{B}_1| = \frac{2 \cos \beta'_g}{\cos \gamma'_g} \text{ und } |\mathfrak{B}_2| = \frac{\sqrt{u^2 e^2 + v^2 f^2 + 2 u v e f \cos \omega}}{g \cos \gamma'_g}.$$

— s läßt sich als Summe der Projektionen dieser beiden Vektoren auf die resultierende Gleitrichtung auffassen.

Die Zerlegung einer Schiebung I. Art ist zunächst nicht eindeutig; Eindeutigkeit wird erst erreicht, wenn eine der einer Netzebene zugeordneten Schiebungen ausgezeichnet wird (sie soll wiederum die reduzierte Schiebung heißen, so daß sich alle überhaupt möglichen Schiebungen als Kombinationen dieser mit Schiebungen zur Identität ergeben). Die einer Netzebene zugeordnete, reduzierte Schiebung (und es gibt, wie deren Definition zeigen wird, nur eine solche) ist diejenige Deformation

des Translationsgitters, die jenen Punkt der nächstbenachbarten Netzebene in Spiegelstellung zu der als Gleitebene wirksamen Netzebene bringt, dessen Projektion auf diese Netzebene in deren Hauptdreieck fällt. g wird dann zur kürzesten Verbindungslinie dieses Punktes mit einem der Eckpunkte des Hauptdreiecks, wie dies in den Figuren 8 a—c veranschaulicht ist.

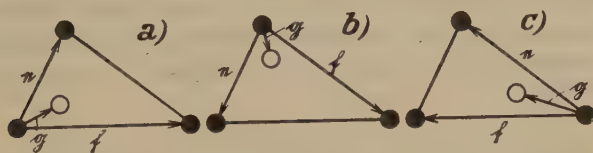


Fig. 8. Mögliche Lagen von g zum Hauptdreieck in der zur Gleitebene nächst benachbarten Netzebene.

Die Vektoren, welche das der reduzierten Schiebung entsprechende Elementarparallelepiped charakterisieren, sollen mit e_0 , f_0 , $g_0 = \eta_{20}$ symbolisiert werden. Die Projektion von g_0 auf die Gleitebene ergibt die Gleitrichtung. Bei besonderer Form der Translationsgruppe kann die Gleitrichtung einer Gittergeraden entsprechen. Das wird sie auch stets dann tun, wenn die Projektion des Endpunktes von g_0 auf eine Seite des Hauptdreiecks fällt. Die für Gitterpunkte in Betracht kommende Größe der Parallelverschiebung (sz) wird indessen nur in besonderen Fällen ein rationaler Bruchteil oder ein rationales Vielfaches einer Decktranslation sein, nämlich dann, wenn t (siehe Fig. 9, wo $\frac{t}{2}$ angegeben

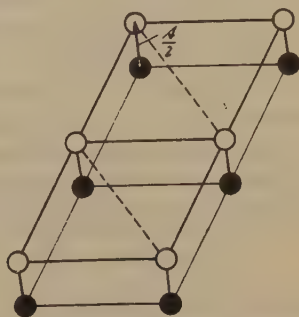


Fig. 9. Ein Fall mit $sz =$ einem rationalen Bruchteil einer Decktranslation ($sz = \frac{t}{2}$).

ist) sich so verhält. Letzteres bedeutet übrigens zugleich, daß die Senkrechte auf der Gleitebene eine Gittergerade ist. Für die reduzierte Schiebung kommt nur der Fall in Betracht $t =$ Bruchteil einer Decktranslation oder $t =$ Decktranslation selbst; denn, wenn es sich um ein rationales Vielfaches einer Decktranslation handeln würde, wäre die Zergliederung möglich. Wir wollen nun folgendes festsetzen: Von einer einfachen reduzierten Schiebung soll nur dann die Rede sein, wenn beim Zusammenfallen der Gleitrichtung mit einer Gittergeraden t nicht einer Decktranslation gleich ist. Ist $t =$ einer Decktranslation, so ist der ganze

Vorgang als einfache Translation anzusprechen, da die Translations-ebene und Translationsrichtung rational sind, und die Parallelverschiebung einer Decktranslation entspricht. Letzteres ist offensichtlich der Fall, wenn die Projektion des Endpunktes von g auf die Mitte einer der Kanten des Hauptdreiecks fällt. Außerdem kann von keiner reduzierten Schiebung gesprochen werden, wenn g_0 selbst senkrecht auf der Gleitfläche steht, die Projektion des Endpunktes von g_0 also auf die Eckpunkte des Hauptdreiecks fällt. In diesen vier Fällen geht die Schiebung in eine einfache Translation über. Schreiben wir allgemein für eine zusammengesetzte Schiebung:

$$s = s_0 + t$$

wobei s_0 die reduzierte Schiebung bedeutet, so kann somit in Abhängigkeit von der Form der Translationsgruppe $s_0 = 0$ werden. Für die reduzierte Schiebung selbst, sofern eine solche möglich ist, wird $t = 0$. Daraus erkennt man nochmals den Zusammenhang zwischen beiden Operationen. Rationale Gleitrichtungen sind, wie die Erfahrung lehrt, häufig vorhanden; selbstverständlich müssen die Gleitrichtungen kubischer Translationsgitter rationale Elemente darstellen, da dort jede Netzebenennormale Gittergerade ist. Ist η_1 rational, so folgt daraus im Verein mit der notwendigen Rationalität von K_1 und η_2 jene der Ebene der Schiebung S . Wird schließlich die weitere Bedingung erfüllt, daß in K_1 auf η_1 eine Gittergerade senkrecht steht, so sind auch b und K_2 rationale Elemente.

Die bei der Schiebung I. Art geltenden Transformationsformeln ließen sich leicht gemäß der hier eingeführten Zerlegung in zwei einfache Formelsysteme aufteilen. Wir wollen nur die bekannten allgemeinen Formeln für den Gesamtvorgang hinschreiben.

Wenn $[UVW]$ die Grundzone und (HKL) die Gleitebene symbolisiert, lauten die Transformationsgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} h' &= h(UH + VK + WL) - 2H(Uh + Vk + Wl) \\ k' &= k(UH + VK + WL) - 2K(Uh + Vk + Wl) \\ l' &= l(UH + VK + WL) - 2L(Uh + Vk + Wl). \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

§ 4. Die Beziehungen der verschiedenen Schiebungstypen zueinander. Bemerkungen zur Dynamik und Energetik des Schiebungsvorganges.

Nachdem die einzelnen Schiebungstypen hinsichtlich ihrer gittergeometrischen Qualitäten gekennzeichnet wurden, sollen die unter ihnen herrschenden Beziehungen untersucht werden, um durch deren Darstellung die Zweckmäßigkeit einer einheitlichen Betrachtungsweise der durch Gleitungen erzeugten Deformationen von Kristallgittern hervortreten zu lassen.

Die Koordinaten irgendeines Gitterpunktes vor der Schiebung seien $x_0^i y_0^i z_0^i$; die Bezeichnung der Gitterpunkte nach der Deformation wäre $x^i y^i z^i$ für den i^{ten} Gitterpunkt.

Da die Werte für x_0 und z_0 sich gemäß (1) nicht ändern, wird man annehmen dürfen, daß bei beliebigen Gittern als Deckoperationen nach der Schiebung nur Operationen in Frage kommen, die die Koordinaten nicht vertauschen. Es genügt die (eine Äquivalenz der Gitter bedingenden) Deckoperationen zu betrachten, die zwischen den der Deformation unter-

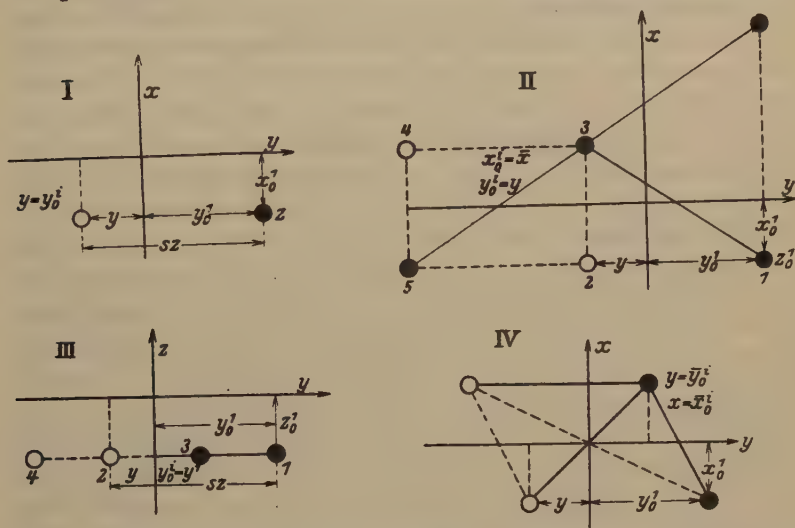


Fig. 10. 1. Schiebung zur Identität. y parallel zur Gittergeraden, sz = Identitätsabstand in Richtung y . 2. Schiebung zur Spiegelstellung nach S . xy -Ebene Netzebene bestimmter Art. Schiebungsrichtung y = Gittergerade, x = Gittergerade. Nur als Spezialfall möglich. 3. Schiebung II. Art. Schiebungsrichtung y = Gittergerade. 4. Schiebung I. Art. In der xy -Ebene liegt eine Gittergerade.

worfenen Punkten und den neuen Punktlagen bestehen (d. h. $x > 0$); die Zentrosymmetrie der Translationsgruppen bedingt dann die Deckoperation zum nichtdeformierten Teil. Das heißt nach der Deformation muß ein Punkt xyx einem Punkt $\bar{x}_0^i \bar{y}_0^i \bar{z}_0^i$ entsprechen. Wir können das gleichbleibende x aus der Betrachtung ausschließen. Dann sind vier Fälle denkbar, nämlich:

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| I. $x = x_0^i = \bar{x}_0^i$ | II. $x = x_0^i = \bar{x}_0^i$ |
| $y = y_0^i + sz_0^i = y_0^i$ | $y = y_0^i + sz_0^i = y_0^i$ |
| III. $x = x_0^i = \bar{x}_0^i$ | IV. $x = x_0^i = \bar{x}_0^i$ |
| $y = y_0^i + sz_0^i = \bar{y}_0^i$ | $y = y_0^i + sz_0^i = \bar{y}_0^i$ |

Dadurch werden im ursprünglichen Gitter zwischen einem Punkt $x_0^1 y_0^1 x_0^1$ und einem Punkt $x_0^i y_0^i x_0^i$ gewisse Beziehungen verlangt, die unmittelbar zu ersten Bedingungen führen. Am einfachsten übersieht man sie bei graphischer Darstellung (Siehe Figur 10, I—IV).

I. Fall I entspricht der Schiebung zur Identität. Die Schiebung führt jeden Gitterpunkt in einen anderen über, woraus folgt: Gleitrichtung = Gittergerade, $sx = n\tau_y$. Daraus ergeben sich die weiteren Bedingungen wie früher dargestellt.

II. Fall II hatten wir früher ausgeschlossen, da bei direkter Überführung eines Punktes in seine symmetrische Stellung nach der Gleichung $y = y_0^1 + sx_0^1 = y_0^1$, der Wert s zu Null wird. Wir hatten jedoch nicht bewiesen, daß sich stets Punkte finden lassen, die direkt in ihre symmetrische Stellung übergeführt werden. Deshalb müssen wir den Fall bei allgemeiner Betrachtung ($i \neq 1$) mitberücksichtigen. Die graphische Darstellung zeigt, daß in diesem Falle (zu jedem Punkt $x^1 y^1 x^1$ gehört vor der Deformation ein Punkt $\bar{x}_0^i y^i x^i$) die Gleitfläche eine in Rechtecke einteilbare Netzebene sein muß, die Gleitrichtung eine Gittergerade. Punkt 1 der Figur 9, II wird in 2 übergeführt, zu dem 3 spiegelbildlich steht. Gleichzeitig wird 3 in 4 übergeführt, zu dem 5 spiegelbildlich zu stehen hat. Die weitere Betrachtung zeigt, daß auch S Netzebene sein muß, daß die Operation nur bei speziellen Gittern möglich ist, die dann gleichzeitig die Operation anders deuten lassen. Damit steht in Übereinstimmung, daß Fall II durch Kombination von III und IV darstellbar ist. Es scheidet somit II tatsächlich als selbständiger Fall aus.

III. Hier handelt es sich um die sogenannten Schiebungen II. Art. Wenn (Fig. 10, III) Punkt 1 in 2 übergeführt wird, verlangt dieser Punkt 3 als ursprünglichen Punkt. 3 selbst wurde in 4 verwandelt. Daraus folgt: Die Schiebungsrichtung ist eine Gittergerade. Die weiteren Bedingungen sind früher abgeleitet worden.

IV. Wenn eine Schiebung I. Art vorliegt, so ergibt die graphische Behandlung sofort, daß in der xy -Ebene Gittergeraden liegen müssen. Die weitere Untersuchung zeigt, daß die Gleitfläche Netzebene ist, usw.

Diese Übersicht zeigt nochmals deutlich die enge Verknüpfung der drei selbständigen Fälle. Geometrisch gehören die Translationen als zur Identität führende Schiebungen zu den Schiebungen, die Zwillingsstellung zur Folge haben.

Der Vergleich der verschiedenen Schiebungsmöglichkeiten (im Sinne von durch Gleitung erzeugbaren Überführungen eines Gitters in sich selbst) darf sich indessen nicht mit einer rein statischen Betrachtung begnügen; denn der Ablauf eines Schiebungsprozesses ist durch Angabe

des Ausgangs- und Endzustandes nicht hinreichend charakterisiert. Es wird vielmehr notwendig sein, die einzelnen Phasen des Deformationsvorganges (d. h. die von den einzelnen Partikeln beschriebenen Bahnen während der Gleitung), die Kinematik und Dynamik der Schiebungsprozesse (unter Zuhilfenahme gittertheoretischer Ansätze) für deren verschiedene Möglichkeiten zu betrachten. Notwendigerweise muß eine solche Analyse in gitterenergetischen Fragen ausmünden; erst durch ihre erweiterte Fassung werden einzelne Kennzeichen der translätierbaren und schiebungsfähigen Kristalle in der Weise erfaßt, wie es deren Eigenschaft, Kriterien für den Zustand kristalliner Materie zu sein, erfordert.

Die kinematische (dynamische) Betrachtung der Schiebungsprozesse der verschiedenen Art ergibt zunächst für alle Typen von Schiebungen als gemeinsames Kennzeichen: Der Deformationsvorgang führt mit wachsendem Betrag der Schiebung über eine unendliche, aber diskontinuierlich verteilte Zahl diskreter Zustände totaler Gitterrekonstruktion der geschobenen Gitterhälfte, und über eine ebensolche Mannigfaltigkeit von Zuständen bestimmter partieller Rekonstruktion der geschobenen Gitterhälfte. Die Gesamtheit der ersten Mannigfaltigkeit von Zuständen und der unendlich vielen Mannigfaltigkeiten von Zuständen partieller Rekonstruktion repräsentiert die durch Deformation aus dem ursprünglichen Gitter ableitbaren, zu jenem isogonalen Gitter. Im Falle, daß die Gleitbewegung ihr Ende erreicht, ohne auf einen Zustand totaler Gitterrekonstruktion im geschobenen Gitterteil geführt zu haben, bestehen zwei Möglichkeiten: Der durch die Deformation entstandene, vom ursprünglichen mehr oder weniger stark abweichende Gitterbau kann erhalten bleiben, so daß die geschobene Gitterhälfte mit der ungeschobenen verglichen eine neue Modifikation der der Schiebung unterworfenen Substanz darstellt. Oder aber in der geschobenen Gitterhälfte findet eine Rekonstruktion des ursprünglichen Gitters statt, von dem angenommen sei, daß es unter den gegebenen Bedingungen die absolut stabilste Konfiguration der Gitterpartikeln darstelle. Für beide Möglichkeiten liegen stützende Beobachtungen vor: Es ist einerseits wohlbekannt, daß Modifikationsänderungen häufig mit Schiebungen verbunden sind, und es fragt sich, ob nicht viele Paramorphosen derart entstanden sind. Außerdem zeigt die optische Untersuchung beispielsweise bei Quarz, der Böhm'sche Streifung (Translation, Schiebung?) aufweist, deutliche Unterschiede im Verhalten der Lamellen. Es ist sehr wohl möglich, daß dies auf nur teilweiser Rekonstruktion des Kristallgebäudes beruht. Andererseits spricht der eingangs erwähnte, sicherlich oft zutreffende Erhaltungssatz der Struktur in den geschobenen Gitterteilen für den Vorgang sekundärer Rekonstruktion, zumal ja im Falle komplexer Strukturen eine Schiebung

an sich überhaupt nie zur völligen Rekonstruktion der Basisgruppe führen wird ¹⁾. Diese wird vielmehr erst durch solche sekundäre Aufbauprozesse wieder erhalten werden. Die nach Schiebungen häufig beobachteten Spannungen im Innern des Kristallgebäudes finden darin eine widerspruchlose Erklärung. Der Anteil, der diesen sekundären Prozessen zukommt, wird mit dem geometrischen Charakter der Basisgruppe variieren. Die Haltbarkeit einer durch Schiebung entstandenen, neuen Strukturvariante wird durch die allgemein geltenden Beziehungen relativ, aber nicht absoluter Stabilität von Gleichgewichten gegeben sein. Unter Umständen wäre auch denkbar, daß der Schiebungsprozeß sein Ende in einer labilen Gleichgewichts-anordnung findet, die dann durch eine unendlich kleine Gleichgewichtsstörung in die stabile übergeht, während im Falle relativ stabiler Gleichgewichte eine endliche Störung des Gleichgewichtes zu dessen Überführung in das absolut stabile notwendig ist. In dieser Hinsicht wäre folgendes Experiment entscheidend: Eine dimorphe Substanz, deren eine Modifikation durch Schiebung erzeugt werden kann, werde unter Bedingungen, wie sie dem Stabilitätsbereich der ersten Modifikation entsprechen, einem Deformationsprozeß unterworfen, der im geschobenen Gitterteil die zweite Modifikation entstehen läßt. Dann werde der Vorgang der Rekonstruktion einmal unter gleichen physikalischen Bedingungen, wie sie während der Schiebung herrschten, untersucht, dann aber unter Bedingungen, die in den Stabilitätsbereich der zweiten Modifikation fallen. Während im ersten Falle das gesamte Gitter wieder in Modifikation I übergehen müßte, wäre es im zweiten Falle notwendig, daß die ungeschobene Gitterhälfte von I in II (wie es für die geschobene Gitterhälfte bereits durch die Schiebung geschehen ist) übergehen würde. Dieser Punkt, der in gleicher Weise für alle Schiebungstypen gilt, erhebt die Frage der Deformation der Kristallgitter durch Schiebung zu einer solchen des Zustandes der Kristalle überhaupt. Es ist an Hand der Theorie des Born'schen Grundpotentials möglich unter Benützung der von O. Emersleben aufgestellten Tabellen im Falle kubischer heteropolarer Gitter die Gitterenergien von Zuständen partieller Gitterrekonstruktion zu berechnen; es dürfte aber für die Haltbarkeit partiell rekonstruierter Gitterstücke die Energiedifferenz gegenüber dem total rekonstruierten beim absoluten Nullpunkt nicht allein maßgebend sein, sondern es sind auch die thermischen Glieder der beiden Energien (Eigenfrequenzen des partiell und total rekonstruierten Gitters) als wesentlich in Betracht zu ziehen.

¹⁾ Die »Erholung« bei ruckweiser Deformation kann z. T. als partielle Rekonstruktion gedeutet werden, die Verfestigung als Rest der Nichtrekonstruktion.

Die dynamische Betrachtung der Schiebungs Vorgänge, die die Translationen mitumfassen, läßt sich somit in folgender Weise präzisieren. Der Deformationsvorgang führt unter Erhaltung eines gitterartigen Aufbaues über die Veränderung der ursprünglichen Translationsgruppe und des ursprünglichen Bauverbandes zu neuen ausgezeichneten Zuständen. Diese ausgezeichneten Zustände können in Sonderfällen eine völlige Rekonstruktion der ursprünglichen Translationsgruppe und der ursprünglichen Struktur darstellen. Meistens handelt es sich jedoch nur um eine teilweise Rekonstruktion, sei es daß die Translationsgruppe, nicht aber der Verband im einzelnen wiederhergestellt wird, sei es daß nur Teilgitter (übergeordnete Gitter) rekonstruiert werden. Wahrscheinlich wird in solchen Fällen, insofern es sich um Endzustände der Deformation handelt, häufig nachträglich ein innerer Umorientierungsprozeß zur stabilen Struktur sich einstellen. Eine Erwärmung wird selbstverständlich diesen Vorgang, der sich als innere Rekristallisation bezeichnen läßt, begünstigen. Jede Translation oder Schiebung I. oder II. Art, die die Struktur scheinbar unverändert ließ, ist über den Weg der Strukturzerstörung zustande gekommen und als Rekonstruktions- und innerer Rekristallisationsprozeß zu bezeichnen. Viele Phänomene, wie sie bei der Metallbearbeitung auftreten, lassen dies deutlich erkennen und zeigen zudem, wie häufig die Strukturerneuerung nur teilweise verwirklicht wird.

Wichtig ist weiterhin die Frage, in welcher Weise Schiebungstypen verschiedener Art miteinander verknüpft auftreten können, und welche der beiden Schiebungen zuerst ausgelöst wird. Diese Zusammenhänge sind in jenen Fällen formal besonders einleuchtend, wo alle Schiebungsgrößen rationale Elemente des der Deformation unterworfenen Kristallraumes darstellen. Ist bei den Schiebungen II. Art die Gleitfläche K_1 rational, so muß sie derart gebaut sein, als ob η_1 Digyre wäre, mit andern Worten: sie muß parallel η_1 eine Netzeinteilung in einfache oder zentrierte Rechtecke zulassen. Andererseits muß bei Schiebungen I. Art die Grundzone mit einem Paar primitiver Translationen in K_1 ein einfaches oder doppeltprimitives Elementarparallelepiped bilden. Das hat zur Folge, daß in einfachen Fällen die nicht zur Identität führenden Schiebungen oft einander gleich werden, falls sämtliche Schiebungselemente rational sind, so daß in erster Linie irgendeine solche Schiebung mit der Schiebung zur Identität verglichen werden muß.

In Fig. 44 ist ein Gitter perspektivisch dargestellt, wobei in S und K_1 die Gitterpunkte eingetragen wurden. ϑ sei der Winkel von f und g

in der Ebene der Schiebung, σ_i^1 der Betrag der Schiebung, den jene Punkte erfahren, welche in der zu K_1 nächstbenachbarten Netzebene liegen. Für eine Schiebung zur Identität ist der kleinste Wert von σ_i^1 , der das Gitter in sich überführt, gegeben durch $\sigma_1^1 = \pm f$. Weitere Schiebungen zur Identität ergeben sich gemäß den Werten $\sigma_n^1 = nf$, wo n alle ganzen Zahlen durchläuft. Für Schiebungen, die zur Zwillingstellung führen, beträgt $\sigma_1^{1'} = -2g \cos \vartheta$ (es entstehen dabei Zwillinge, die sich als solche I. oder II. Art deuten lassen). Dabei ist: $\sigma_1^{1'} < \sigma_1^1$, wenn $2g \cos \vartheta < f$. Je nach den geometrischen Qualitäten des Gitters wird der geschobene Gitterteil sich in Parallelstellung oder in Zwillinglage zum ungeschobenen befinden, wenn die Schiebung jenen Betrag erreicht hat, der zur ersten totalen Rekonstruktion des Gitters in der

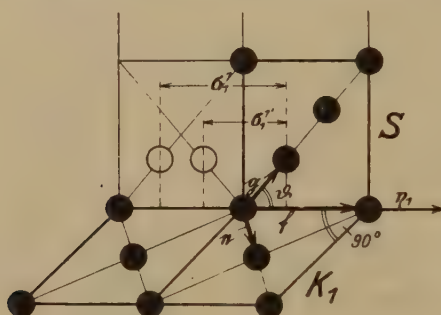


Fig. 14. Darstellung der Beziehungen unter den Beträgen der Schiebungen für Punkte in der zu K_1 nächst benachbarten Netzebene. (Die Figur ist eine perspektivische Darstellung.)

geschobenen Gitterhälfte führt. Bei kontinuierlich wachsendem Schiebungsbetrage sind es dann zwei Reihen von Werten, denen totale Gitterrekonstruktion entspricht, nämlich:

Rekonstruiertes Gitter in Parallelstellung:

$$\sigma_1^1, \sigma_2^1 = 2 \sigma_1^1, \sigma_3^1 = 3 \sigma_1^1, \dots, \sigma_n^1 = n \sigma_1^1, \dots$$

Rekonstruiertes Gitter in Zwillingstellung:

$$\sigma_1^{1'}, \sigma_1^{1'} + \sigma_1^1 = \sigma_2^{1'}, \sigma_1^{1'} + 2 \sigma_1^1 = \sigma_3^{1'}, \dots, \sigma_1^{1'} + (n-1) \sigma_1^1 = \sigma_n^{1'}, \dots$$

Bei kontinuierlich wachsender Beanspruchung wäre demnach bei einfachen Gittern eine abwechselnde Folge von Schiebungen zur Identität und Zwillingsschiebungen zu erwarten, wenn (wie hier vorausgesetzt) K_1 und ν_1 zusammenfallen, die beiden Operationen aber unterscheidbar sind, d. h. $f \neq 2g \cos \vartheta$ (Im Falle, daß speziell $f = 2g \cos \vartheta$, ist der Vorgang als Schiebung zur Identität allein deutbar). Experimentelle Befunde sprechen tatsächlich für eine Diskontinuität des Deformationsprozesses.

Die kontinuierlich wachsende, elastische Gitterdeformation erreicht nur geringe Beträge, indem schon nach einer kleinen elastischen Deformation das Gitter offenbar sprunghaft in die nächste „Gleichgewichtslage“ der beiden oben hingeschriebenen Reihen übergeht. Sind nun σ_1^1 und $\sigma_1^{1'}$ groß (d. h. großes f und kleines ϑ), so läßt sich erwarten, daß schon vor völliger Rekonstruktion ein Ruhepunkt eintritt, mit anderen Worten, daß wenigstens zunächst ein Zustand partieller Rekonstruktion des Gitters erstrebt wird. Ein solcher Fall ist in Fig. 12 dargestellt. Um von diesem Gesichtspunkte ausgehend im Falle von Schiebungen I. Art wahrscheinliche Fälle von teilweiser Rekonstruktion überblicken zu können, empfiehlt sich folgendes Verfahren: Man projiziere die Punkte der zur Gleitfläche $(hkl)_0$ parallelen nächsten Netzebenen $(hkl)_n$ (etwa bis zur viert nächsten) auf die Gleitfläche und betrachte die kürzesten Ver-

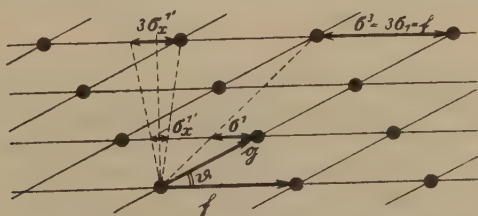


Fig. 12. Ebene der Schiebung. Eine Schiebung zur Identität vom Betrage σ_1^1 würde alle Gitterpunkte in den Abständen $3ng \cos \vartheta$ wieder in Gitterpunkte führen. Eine Zwillingschiebung um den kleinen Betrag $\sigma_1^{1'}$ würde dieselben Gitterpunkte in Zwillingsstellung zu Punkten mit den Abständen $-3ng \cos \vartheta$ bringen.

bindungsgeraden dieser Punkte, soweit ihre Projektionen in das Hauptdreieck von K_1 fallen, mit dem ihnen nächsten Eckpunkt des Hauptdreiecks als Grundzone erster, zweiter, . . . n -ter Ordnung (wenn der betreffende Punkt in der Ebene $(hkl)_1$, $(hkl)_2$, . . . $(hkl)_n$ liegt). Liegen dann einzelne Projektionspunkte bei relativ kleinem n den Eckpunkten des Hauptdreiecks wesentlich näher als Projektionspunkte von $(hkl)_1$ und $(hkl)_2$, so sind die Bedingungen, die auf nur partiell rekonstruierte Zustände im geschobenen Gitterteil führen, erfüllt.

Der Vorgang wird in seinem Ablauf indessen dadurch kompliziert, daß durch wachsende mechanische Beanspruchung eines Gitters weitere Ebenen Gleitebenen werden können. So lange ein- und dieselbe Ebene Gleitfläche ist, wird das Gesetz der Schiebung, das seinerseits das Gleichungssystem der Transformation bestimmt, beständig geändert, läßt sich aber leicht in der ihm zukommenden Mannigfaltigkeit angeben. Den Betrag s der Schiebung konnte man bis vor kurzem lediglich in jenen Fällen ermitteln, in welchen die Änderung der Indizes von Kristall-

flächen durch die Deformation bestimmt werden konnte, was aber die Erhaltung der äußern Form und damit eine nur geringe Beanspruchung zur Voraussetzung hat. Dieser Umstand ließ es dann gleichsam als Erfahrungstatsache erscheinen, daß der Schiebungsbetrag bei Zwillingschiebungen stets klein sei. Indessen macht die hier abgeleitete Möglichkeit, eine Zwillingschiebung mit großem s als resultierende Deformation einer solchen mit kleinem s + einer Schiebung zur Identität aufzufassen, die allgemeine Gültigkeit der Aussage wenig wahrscheinlich. Es wäre eine verdienstvolle röntgenographische Untersuchung, den Ablauf einer Schiebung in seinen einzelnen Phasen festzuhalten (es würde sich dabei speziell um die ruckweise Änderung von K_2 und η_2 bei konstantem

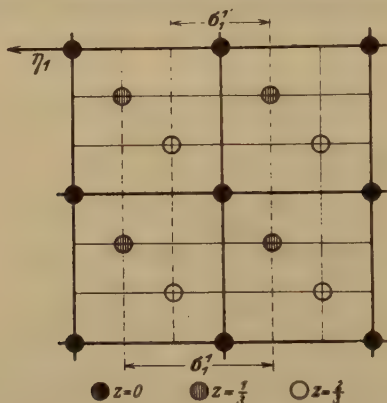


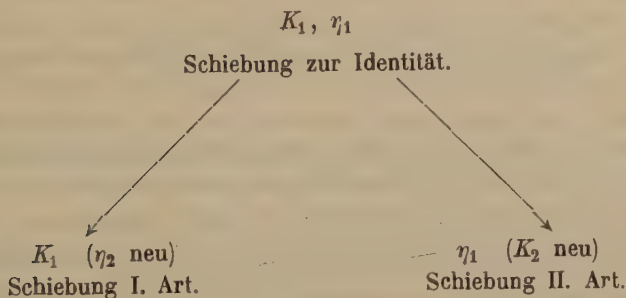
Fig. 13. Projektion des Gitters auf K_1 bei gegebener Schiebungsrichtung. Dieses Gitter enthält keine Schiebungen I. Art mit $\sigma_1^{II} < \sigma_1^I$; wohl aber sind Schiebungen II. Art möglich mit $\sigma_1^I = \frac{2}{3} \sigma_1^I$.

K_1 , S und η_1 handeln, vorausgesetzt, daß alle Schiebungselemente rational sind), um damit zu prüfen, ob die oben entwickelte Vorstellung des Gesamtprozesses als Summe abwechselnder Schiebungen zur Identität und Zwillingschiebungen zutrifft.

Der Vergleich der Schiebungen II. Art mit jenen zur Identität (wiederum bei Rationalität sämtlicher Zwillingsselemente) gestaltet sich dem soeben durchgeführten vollständig analog. Es sei hier auf Fig. 13 und deren Begleittext verwiesen.

Bei jenen Gittern, die nicht ein Tripel senkrecht aufeinander stehender Gittergeraden besitzen, ist der Zusammenhang unter den einzelnen Schiebungstypen formal komplizierter. Wenn beispielsweise K_1 und η_1 gleich T und t einer Schiebung zur Identität, so gibt es zu diesem K_1 , aber zu im allgemeinen irrationalen η_1 Schiebungen I. Art und anderer-

seits zu η_1 , aber im allgemeinen irrationalen K_1 Schiebungen II. Art. Welche der drei Schiebungsmöglichkeiten den kleinsten Schiebungsbetrag s aufweist, ist von den Parametern des Translationsgitters abhängig. Der Zusammenhang wird durch das Schema gegeben:



In diesen Fällen ist die Aufeinanderfolge von Schiebungen zur Identität mit Schiebungen, die zu Zwillingsstellungen führen, in der oben angegebenen Weise weniger wahrscheinlich, da sich beim Übergang von der Schiebung zur Identität zur Schiebung I. Art die Gleitrichtung, bei jenem von der Schiebung zur Identität zur Schiebung II. Art die Gleitfläche ändert. Dies aber wird von der Art der mechanischen Beanspruchung und den geometrischen Eigenschaften der Struktur im einzelnen abhängen. Aber auch in diesem Falle wäre experimentell zu untersuchen, ob der hier entwickelten, geometrischen Analyse der Schiebungsprozesse auch ein analoger physikalischer Sinn zukommt.

Man kann sich fragen, ob die neue Auffassung aller besprochenen Vorgänge nicht bereits im bekannten Tatsachenmaterial über Translationen und Schiebungen eine gewisse Stütze findet. Dies ist wirklich der Fall; doch würde die vollständige Darstellung zu viel Platz beanspruchen. Es seien daher an dieser Stelle nur wenige Hinweise gegeben, die Kristalle des kubischen Systems betreffen. Für die drei kubischen Gitter gilt stets, daß K_1 , K_2 , η_1 , η_2 , S sowie y - und x -Achse des früher benutzten Koordinatensystems rational sein werden. Es gelten also die einfachen Beziehungen zwischen den möglichen verschiedenen Schiebungsarten. Dabei ist möglich, daß aus Symmetriegründen einzelne Operationen voneinander nicht unterscheidbar werden. So gilt:

Ist K_1 eine Spiegelebene für die Translationsgruppe, so gibt es keine Gitterschiebungen I. Art, das heißt diese gehen in einfache Translationschiebungen über. Ist η_1 für die Translationsgruppe geradzählige Drehungsachse, so gibt es keine selbständige Schiebungen II. Art;

sie fallen mit den Translationsschiebungen zusammen. Ist schließlich S eine Spiegelebene, so ist jede Schiebung I. Art auch als solche II. Art deutbar und umgekehrt. Als Symmetrieebenen fungieren bekanntlich die Ebenen der Formen $\{100\}$ und $\{110\}$, als geradzählige Achsen die Richtungen $[100]$ und $[110]$. Gehören sowohl K_1 wie η_1 und S diesen Symmetrieelementen an, so ist jede Gitterschiebung als Translationschiebung deutbar, sofern nur die neue Lage der Translationsgruppe in Betracht gezogen wird. Ist somit S eine Haupt- oder Nebensymmetrieebene und η_1 eine Haupt- oder Nebenachse, so wird jede Gitterschiebung zu dem, was man bis jetzt gewöhnliche Translation genannt hat, und was hier als Schiebung zur Identität gedeutet wurde.

Ist nun die Annahme richtig, daß zwischen den Translationen und Schiebungen ein enger Zusammenhang besteht, so ist zu erwarten:

1. Daß eine Reihe von »Translationen« bekannt ist mit Grundelementen, die überhaupt als Schiebung nur eine Operation zulassen, die als gewöhnliche Translation deutbar ist.

2. Daß in anderen Fällen der Vorgang der Schiebung zur Identität durch die besonderen Winkelverhältnisse gegenüber den Schiebungen I. oder II. Art bevorzugt ist, oder

3. Daß die gleichen Gleitflächen oder Gleitrichtungen mit Identitätsschiebungen oder Zwillingsbildungen verknüpft sein können.

In der Tat werden von den fünf mit Sicherheit bekannten Gesetzen einfacher Translation bei kubischen Kristallen vier durch ein Tripel S, K_1, η_1 ausgezeichnet, da sich a priori jede durch Schiebung entstandene Gitterrekonstruktion als gewöhnliche Translation deuten läßt. Diese vier Fälle können wir ebensogut als Schiebungen I. oder II. Art ansehen; die Symmetriebedingungen führen zur Parallelstellung.

Es sind:

$$\begin{aligned}
 S(100) & \begin{cases} \eta_1 = [010], K_1 = (001), \text{ bekannt von Bleiglanz} \\ \eta_1 = [011], K_1 = (0\bar{1}1), \text{ bekannt von den Alkalihalogeniden} \\ & \text{(Steinsalz, Sylvin) und Periklas.} \end{cases} \\
 S(110) & \begin{cases} \eta_1 = [001], K_1 = (1\bar{1}0), \text{ angegeben von Sylvin.} \\ \eta_1 = [1\bar{1}0], K_1 = (001), \text{ bekannt von Fluorit und Bleiglanz.} \end{cases}
 \end{aligned}$$

Naturgemäß läßt sich die Serie einander zugeordneter η_2 -, K_2 -Werte für jede dieser Translationsschiebungen berechnen unter der Voraussetzung, daß die Translationsgruppe (oder in einfachen Fällen die gesamte Struktur) durch die Deformation in sich übergeht.

So würden wir als mögliche Fälle beispielsweise erhalten:

S	K_1	η_1	K_2	η_2
(100)	(004)	[010]	(01 $\bar{1}$)	[011]
(100)	(0 $\bar{1}$ 1)	[011]	(004)	[010]
(110)	(004)	(1 $\bar{1}$ 0)	(1 $\bar{1}$ 1)	($\bar{1}$ 12)
(110)	(004)	(1 $\bar{1}$ 0)	($\bar{1}$ 1 $\bar{2}$)	($\bar{1}$ 11)
(110)	(1 $\bar{1}$ 0)	[001]	(1 $\bar{1}$ 1)	($\bar{1}$ 01) usw.

Es mag übrigens nicht überflüssig sein, zu bemerken, daß für die Translationsschiebung genau das Gleiche gilt wie für die Zwillingsbildung: Nur bei bestimmter Lage der einzelnen Gitter zueinander kann eine Struktur als Ganzes durch die Schiebung allein in sich übergeführt werden; andernfalls müssen, selbst wenn die einzelnen Gitter schiebungsfähig sind, bei Kombinationen von Gittern in beliebiger Lage innere Umorientierungen stattfinden.

Mit Sicherheit sind außer diesen Schiebungen, die notwendigerweise zu Translationen werden, bei kubischen Kristallen nur noch Translationsschiebungen mit $K_1 = (111)$ bekannt. Alle nach (111) translaterbaren Kristallarten zeigen in- dessen auch polysynthetische Zwillingsbildung nach (111), und es ist erst neuerdings wahrscheinlich gemacht worden, daß die Verzwilligung durch mechanische Beanspruchung entstehen kann.

Die Projektion eines kubischen Gitters auf (111) (Fig. 44) zeigt folgendes:

Die Gittergeraden $[\bar{1}\bar{2}1]$, $[\bar{2}11]$, $[11\bar{2}]$ entsprechen den Spuren der auf (111) senkrecht stehenden Symmetrieebenen (10 $\bar{1}$), (0 $\bar{1}$ 1), ($\bar{1}$ 10). Die Gittergeraden $[\bar{1}01]$, $[0\bar{1}1]$, $[\bar{1}10]$ sind zugleich Spuren der auf (111) senkrecht stehenden Ebenen ($\bar{1}\bar{2}1$), ($\bar{2}11$), ($11\bar{2}$). Die Parameter beider Arten dieser wichtigsten Gittergeraden in (111) verhalten sich wie $\sqrt{3}:1$. Da die Netze der Ebenen $\{111\}$ in bezug auf ($\bar{1}10$) einfach rechtwinklig sind, kommt eine Zwillingsbildung mit $S = (\bar{1}\bar{2}1)$, $\eta_1 = [\bar{1}10]$ nicht in Frage. Auch hier sind mit $K_1 = (111)$, $\eta_1 = [\bar{1}10]$ nur Translationsschiebungen möglich. Es scheint, daß derartige Gitter kristallisieren. Mit $K_1 = (111)$, $\eta_1 = [11\bar{2}]$, $S = (\bar{1}10)$ sind sowohl Zwillingsbildungen als Translations-

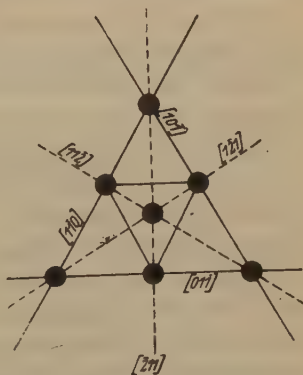


Fig. 44. Projektion eines kubisch flächenzentrierten Gitters auf (111).

schiebungen möglich. Beide Deformationen sind bekannt und, wie es scheint, bei ein- und demselben Mineral (Zinkblende) konstatiert worden.

Von Magnetit wird speziell angegeben:

$$\begin{array}{ccccc} S & K_1 & \eta_1 & K_2 & \eta_2 \\ (\bar{1}10) & (111) & [11\bar{2}] & (1\bar{1}\bar{1}) & [112] \end{array} \text{ als Zwillingschiebung.}$$

Zwischen I. und II. Art läßt sich nicht unterscheiden, da S Spiegelebene ist.

Für das innenzentrierte Gitter, wie es bei der einen Eisenmodifikation vorliegt, wurde bestimmt:

$$\begin{array}{ccccc} S & K_1 & \eta_1 & K_2 & \eta_2 \\ (\bar{1}10) & (112) & [1\bar{1}\bar{1}] & [11\bar{2}] & [1\bar{1}\bar{1}] \end{array} \text{ als Zwillingschiebung.}$$

Hier tritt eine in dieser Struktur wichtige neue Ebene als erste Kreisschnittebene auf. Wir sehen somit, daß Schiebungen zur Identität bei kubischen Kristallen gerade da auftreten, wo sie aus Symmetriegründen die Zwillingsbildungen ersetzen, beziehungsweise die einfachste Art der Rekonstruktion darstellen. Sie erscheinen als Sonderfall des allgemeinen Prinzips und nicht als etwas Selbständiges.

Ein zweiter Punkt unserer Theorie läßt sich am Erfahrungsmaterial nachprüfen. Indem wir nicht nur die Endzustände völliger Gitterrekonstruktion betrachteten, sondern auch die einzelnen Phasen des Vorganges, konnten wir feststellen, daß immer dann eine teilweise Rekonstruktion eintritt, wenn die Gittergeraden ihrer Richtung nach aufeinanderfallen ($e' f' g'$ isogonal $e f g$). Das ist der Fall, wenn die notwendigen Grundelemente rational sind, nicht aber die spezielle Bedingung der Gitterschiebung (siehe z. B. Seite 436) erfüllt ist. Mit andern Worten: Jede Kristallschiebung, die keine Gitterschiebung ist, führt wenigstens ein übergeordnetes Teilgitter in sich über. Sie ist deshalb prinzipiell von einer Gitterschiebung mit komplizierter Basisgruppe nicht verschieden, da auch im letzteren Fall die Struktur nur partiell, das heißt z. B. nach ihrer Translationsgruppe direkt rekonstruiert wird. Solche Schiebungen, die keine eigentlichen Gitterschiebungen sind, dürfen daher erwartet werden und zwar besonders dann, wenn der Weg, der zur völligen Wiederherstellung der Translationsgruppe führt, ein langer ist, und sich so energetisch einigermaßen ausgezeichnete Zustände gewissermaßen als vorübergehende Haltepunkte einschalten.

Nun hat Seifert bei zwei Mineralien (Bleiglanz und Magnetit) Schiebungsgesetze aufgestellt und wenigstens zum Teil durch Messungen wahrscheinlich gemacht. Sie lauten:

S	K_1	η_1	K_2	η_2	
$(\bar{1}10)$	(113)	$[33\bar{2}]$	$(1\bar{1}\bar{1})$	$[112]$	Bleiglanz
$(\bar{1}10)$	$(\bar{4}41)$	$[118]$	(004)	$[110]$	
$(\bar{1}10)$	(118)	$[\bar{4}4\bar{1}]$	(110)	$[004]$	
$(\bar{1}10)$	(112)	$[11\bar{1}]$	$(33\bar{2})$	$[113]$	
$(\bar{1}10)$	(224)	$[11\bar{4}]$	$(22\bar{5})$	$[\bar{5}54]$	
$(\bar{1}10)$	(111)	$[11\bar{2}]$	$(11\bar{3})$	$[332]$	Magnetit
$(\bar{1}10)$	(331)	$[116]$	$(11\bar{3})$	$[332]$	

Alle diese Schiebungen sind keine Gitterschiebungen; das heißt sie führen nicht die Translationsgruppe, sondern nur übergeordnete Gitter in sich über. Die verschiedenen Gesetze werden unter Zugrundelegung von gewissen Annahmen gefunden, so daß noch nicht ganz einwandfrei feststeht, ob sie alle reell sind. Immerhin läßt sich die Wahrscheinlichkeit ihres Bestehens nicht leugnen. Beide Mineralien besitzen die kubisch flächenzentrierte Translationsgruppe. Normalerweise ist bei derartigen Strukturen anzutreffen:

- | S | K_1 | η_1 | |
|------------------|---------------|---------------|---|
| 1) $(\bar{1}10)$ | (004) | $[410]$ | als Translationsschiebung z. B. bei Bleiglanz, Fluorit, |
| 2) (100) | $(0\bar{1}1)$ | $[011]$ | als Translationsschiebung z. B. bei Steinsalz, |
| 3) $(1\bar{2}1)$ | (111) | $[\bar{1}10]$ | als Translationsschiebung z. B. bei Gold, |
| 4) $(\bar{1}10)$ | (111) | $[11\bar{2}]$ | als Zwillingsbildung z. B. bei Magnetit, ? Gold. |

Es fällt auf, daß eines der beiden Mineralien nach einer in $(\bar{1}10)$ gelegenen Richtung translationsfähig ist, und das andere Mineral eine Zwillingschiebung mit $S = (\bar{1}10)$ aufweist. Diese Rhombendodekaederflächen sind aber auch für alle oben hingeschriebenen komplizierten Schiebungen Ebenen der Schiebung. Das mag rechtfertigen, wenn wir die Ursache für die komplexen Schiebungsgesetze in der Beschaffenheit der von vornherein als S -Ebenen prädestinierten Netzebenen $\{110\}$ suchen, wobei es genügt, das flächenzentrierte Gitter zu betrachten. Die Netzebenen $\{110\}$, z. B. $(\bar{1}10)$ sind einfach rechtwinklige Netze nach $[001]$ und $[110]$ mit dem Kantenverhältnis $1 : \frac{1}{2}\sqrt{2}$. (Fig. 15.)

Eine graphische Darstellung zeigt sofort, daß Ebenen (hhl) senkrecht zu $(\bar{1}10)$ im allgemeinen durch außerordentlich flach geneigte Gittergeraden zu primitiven Parallelepipeden ergänzt werden. Das heißt Gitterschiebungen nach (hhl) mit $S = (\bar{1}10)$ besitzen relativ große Beträge der Verschiebung. Bereits Seifert hat für zwei (hhl) -Ebenen auf diesen Umstand aufmerksam gemacht. Eine Ausnahme ist nur für $K_1 = (111)$, $\eta_1 = [11\bar{2}]$ zu nennen, mit der Zwillingschiebung $\eta_2 = [112]$, $K_2 = (1\bar{1}\bar{1})$. Es ist hierbei der Winkel zwischen Normale zur Gleitfläche und Grund-

zone gegeben durch $\varphi = \frac{1}{2}/\sqrt{2}$; $\varphi = 49^\circ 28'$. Das ist die bei Magnetit beobachtete Grundschiebung. Auch dieser Winkel ist schon relativ groß und für die entgegengesetzt gerichtete Schiebung käme sogar ein Winkel in Frage, dessen Tangente doppelt so groß ist. Man wird sich daher nicht verwundern, daß neben der Grundschiebung nach $[11\bar{2}]$ in (111) insbesondere in Richtung, die dem größeren Winkel entspricht (mit $\eta_2 = [110]$, $K_2 = (001)$ als Grundschiebung) noch Schiebungen mit kleinerem s -Betrag auftreten, auch wenn sie nur im übergeordneten Gitter direkt in sich transformieren. Eine solche Schiebung ist beispielsweise die-

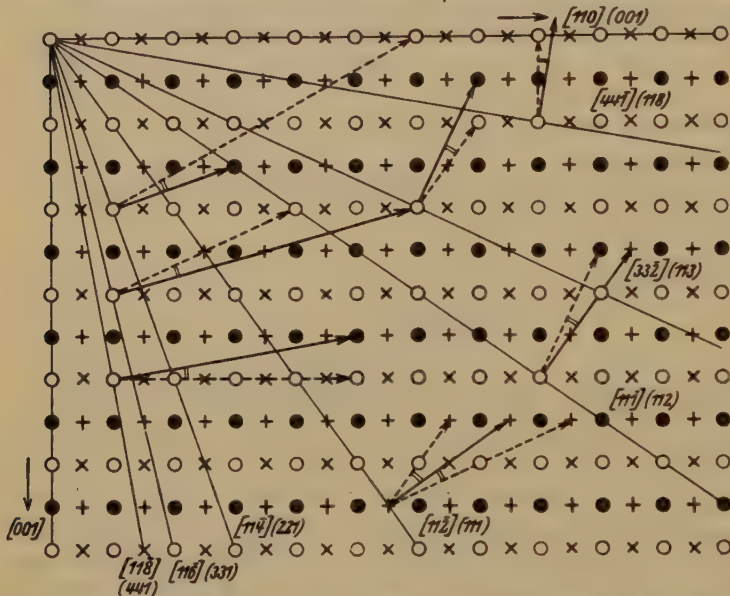


Fig. 45. Darstellung der Winkelbeziehungen zwischen Normalen zu Gleitflächen und Grundzonen im Falle von Bleiglanz und Magnetit. (Grundzonen gestrichelt.)

jenige mit $S = (\bar{1}10)$, $K_1 = (111)$, $\eta_1 = [11\bar{2}]$ und $\eta_2 = [33\bar{2}]$, $K_2 = (11\bar{3})$. Sie führt nur die Hälfte der Punkte eines flächenzentrierten Gitters direkt in Spiegelstellung nach (111) über. Man kann von einem Haltepunkt auf dem Wege zur Grundschiebung mit $\eta_2 = [110]$ und $K_2 = (001)$ sprechen.

Für die übrigen η_1 in $(\bar{1}10)$ sind nur solche Teilgitterschiebungen mit kleinem s -Betrag bekannt, und man kann dafür die großen Kippungen verantwortlich machen, die den Grundschiebungen zukommen würden. In allen Fällen sind nämlich, wie Fig. 45 zeigt, die Winkel zwischen beobachteter Grundzone und Normale zu K_1 klein. Nach kleiner Kippung hat somit die Schiebung ihr Ende erreicht, vermutlich unter nachträglicher Einordnung der übrigen Gitterpunkte in das neue Obergitter.

Es ist selbstverständlich, daß für jeden Spezialfall die Grundschiebung oder gar die reduzierte Schiebung berechnet werden kann, woraus sich ergibt, der wievielte Teil der zugehörigen Verschiebung in Wirklichkeit aktiv war. Das Ergebnis ist als Grundschiebung weniger Bruchteil einer Translation deutbar und geometrisch darstellbar. Auch läßt sich leicht nachweisen, welcher Bruchteil von Gitterpunkten durch die Schiebung allein in Zwillingsstellung gelangt ist, und wie die Struktur ausgesehen hätte, wenn nicht eine innere Umorientierung eingetreten wäre. Es ist von Interesse, daß die in dieser Hinsicht günstigste der beobachteten Schiebungen auch die häufigste und am sichersten festgestellte ist (mit η_1 [332], K_1 (113)).

Zusammenfassung.

1. Die gewöhnliche Translation wird als zur Identität führende Schiebung betrachtet und in analoger Weise behandelt wie die zur Zwillingsbildung führenden Schiebungen. Beide Phänomene handeln lediglich von ausgezeichneten Zuständen, die sich bei der homogenen Deformation eines Gitters einstellen können.

2. Die kontinuierlich gedachte homogene Deformation eines Gitters auf dem Wege einer Schiebung oder Kippung wird als Ganzes dargestellt. Die Gitterdeformation führt in diskreten Zeitabständen zur teilweisen oder vollständigen Rekonstruktion der ursprünglichen Form der Translationsgruppe. Bei der vollständigen Rekonstruktion steht der deformierte Teil in Parallelstellung (Schiebung zur Identität = Translation) oder in Zwillingsstellung (Schiebung I. und II. Art) zum undeformierten. Es ist wahrscheinlich, daß beim Deformationsvorgang diese energetisch ausgezeichneten Zustände ruckweise sich einstellen.

Es sind aber auch die Phasen partieller Rekonstruktion relativ ausgezeichnete Zustände, und es ist möglich, daß nach erfolgter partieller Rekonstruktion eine innere Umorientierung sich dem Schiebungsprozeß überlagert, bis die Rekonstruktion eine mehr oder weniger vollständige wird.

3. Bereits auf Grund gittergeometrischer Betrachtungen läßt sich übersehen, was für Endzustände bei bestimmter mechanischer Beanspruchung erwartet werden dürfen.

4. Für experimentelle Untersuchungen¹⁾ ergeben sich eine Reihe neuer Problemstellungen.

Eingegangen den 6. Juni 1929.

1) In einer soeben erschienenen Arbeit von M. Classen-Nekudowa über die sprungartige Deformation (Z. Phys. 55, 555. 1929) werden Versuchsergebnisse an Steinsalz und Messing mitgeteilt, die den Nachweis für den diskontinuierlichen Ablauf der Deformationsprozesse erbringen. Siehe dort auch über die früher angestellten, in dieser Richtung zielenden Experimente und deren Resultate.

XXVI. Systematische Darstellung der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln tetragonaler Raumsysteme.

Von

E. Brandenberger in Zürich.

Die nachfolgenden Tabellen bilden den zweiten Teil einer systematischen Darstellung der kristallstrukturell wichtigen Auswahlregeln des Diskontinuums. Teile einer Gesamtdarstellung der in tetragonalen Raumsystemen geltenden, einfachen Auslöschungsgesetze sind bisher an folgenden Stellen publiziert worden:

P. Niggli, *Geom. Krist. d. Diskontinuums*, S. 498 (erste Darstellung der Raumgruppenkriterien),

W. T. Astbury und K. Yardley, *Phil. Trans. A*, **224**, 238. 1924 (Raumgruppenkriterien),

R. W. G. Wyckoff, *Z. Krist.* **66**, 73. 1927 (Raumgruppenkriterien und Auswahlgesetze für spezielle Punktlagen),

H. Mark, *Verwend. d. Röntgenstrahlen in Chem. u. Techn.*, Tabelle 67, 390 (Raumgruppenkriterien),

C. Hermann, *Z. Krist.* **68**, 257. 1928 (Raumgruppenkriterien),

K. Herrmann, *Z. Krist.* **68**, 288. 1928 (Raumgruppenkriterien).

Die einer erschöpfenden Darstellung der Auslöschungsgesetze zugrunde liegenden Prinzipien wurden in einer allgemeinen Untersuchung über die Selektionseigenschaften eines Raumsystems sowie in der Einleitung zu den Tabellen der triklinen, monoklinen und rhombischen Raumgruppen auseinandergesetzt¹⁾. Es erübrigt sich daher an dieser Stelle, den Weg zu erläutern, der zu den hier mitgeteilten Resultaten geführt hat. Eine den Tabellen vorangestellte Wegleitung soll nur jene Punkte berühren, die gegenüber den frühern Tabellen prinzipiell neue sind.

Um für alle jene Auswahlregeln, die auf Translationsgruppe oder Raumsystem schließen lassen, eine erschöpfende, alle Mehr-

¹⁾ E. Brandenberger u. P. Niggli, *Z. Krist.* **68**, 304, 1928 und E. Brandenberger, *ibid.*, 330.

deutigkeiten umfassende Darstellung zu erhalten, ist es im Falle tetragonaler Raumsysteme notwendig und hinreichend, alle Auswahlfaktoren aufzustellen, deren Nullstellen von der Lage der reflektierenden Ebene (hkl) in folgender Weise abhängen: hinsichtlich h und k werden sie durch deren Teilbarkeit durch 2, hinsichtlich l durch dessen Teilbarkeit durch 4 bestimmt. Die Exponenten der Auswahlfaktoren enthalten daher folgende Glieder oder lineare Kombinationen solcher:

$$\pi ih, \pi ik, \pi il, \frac{\pi i}{2} l, 3 \frac{\pi i}{2} l.$$

Um indessen eine an die früheren Tabellen vollständig anschließende Darstellung zu erhalten, wurde noch eine Reihe weiterer Auslöschungsgesetze angeführt, für welche auch für die Indizes h und k deren Teilbarkeit durch 4 wesentlich ist. Tabelle I gibt einen Überblick über die gesamte Mannigfaltigkeit geometrischer Örter, deren Selektionsqualitäten in der Tabelle behandelt werden.

Tabelle II umfaßt die explizite Darstellung der durch die einzelnen Auswahlfaktoren gemachten Aussagen; zugleich vermag sie das der Anordnung der Auswahlfaktoren in den einzelnen Klassentabellen zugrunde gelegte Schema deutlich zu machen. Eine Charakterisierung der entsprechenden Komplexgerüste durch geeignete Symbole wurde nicht aufgenommen, da sich die geometrische Deutung leicht aus dem Auswahlfaktor ergibt.

Eine weitere Komplikation ist durch die Möglichkeit partieller Entartung in der Produktdarstellung des Strukturvektors gegeben; dies bedingt, daß auch Punktsymmetrieelemente oder Teilbereiche solcher als geometrische Örter von Auswahlregeln in Betracht kommen können.

Die dadurch notwendig gewordene, erweiterte Symbolik zur Kennzeichnung der geometrischen Örter der einzelnen Auslöschungsgesetze ist in der Tabelle der Abkürzungen zusammengefaßt worden.

Ebenfalls erstmals im Falle der tetragonalen Raumsysteme ist folgender Punkt hervorzuheben: Während bei den triklinen, monoklinen und rhombischen Raumsystemen innerhalb einer leitenden (hkl) -Mannigfaltigkeit als zonale bzw. seriale, nach $[[mnp]]$ integrale Auswahlregeln alle überhaupt möglichen auftraten, trifft dies bei den tetragonalen Raumsystemen nicht zu. Es sind hier vielmehr unter den Reflexen einer Reihe von leitenden Zonen und Ebenenserien Selektionen möglich, die in keinem Raumsystem integral nach $[[mnp]]$ existieren können. Diese Auslöschungsgesetze finden sich naturgemäß unter III der entsprechenden Klassentabelle erwähnt; gegebenenfalls sind sie mit zonalen, nach $[[mnp]]$ integralen Regeln zu kombinieren. Während es somit im Falle triklinen,

monokliner und rhombischer Raumsysteme nur möglich war, aus dem Verhalten einer leitenden (hkl) -Mannigfaltigkeit die Basiskoordinaten einzuschränken, wenn sich eine Reihe von Raumsystemen als nicht zutreffend ausschließen ließ, besteht bei einzelnen tetragonalen Klassen die Möglichkeit, bereits aus dem Verhalten einer Zone oder Ebenenserie eine eindeutige Aussage über die Basisgruppe zu machen. Um die Gesamtselektion einer solchen (hkl) -Mannigfaltigkeit erschöpfend zu diskutieren, ist der nach $\llbracket mnp \rrbracket$ integrale Anteil der Selektion auszusondern, was durch Betrachtung des totalen Indizesfeldes leicht geschehen kann. Diese Eigenschaft einzelner der tetragonalen Raumsysteme ist mit den im tetragonalen System möglichen Zusatzwerten bei den Koordinatentripeln verknüpft; eine algebraische Behandlung der Raumgruppen würde diesen Umstand deutlicher hervorheben, als es die übliche, geometrisch-analytische Darstellungsweise zu tun vermag.

Herrn Professor P. Niggli danke ich für das Interesse, das er in so hohem Maße auch der Ausarbeitung dieses Teiles der Tabellen über das Selektionsverhalten der 230 Raumsysteme entgegenbrachte.

Abkürzungen, die in den Tabellen angewandt wurden.

h, k, l	Indizes der reflektierenden Fläche. Integral nach (hkl) ist eine Auswahlregel, wenn sie innerhalb der gesamten Mannigfaltigkeit von (hkl) , also im ganzen Indizesfeld, Gültigkeit hat. $\Sigma h = h + k + l$.
m, n, p	Allgemeines Symbol für die Koordinaten einer Punktlage. Integral nach $\llbracket mnp \rrbracket$ heißt so viel wie invariant zur Punktlage.
$F'G$	Freiheitsgrad(e).
n	(in den Zähligkeitstabellen) Primitivität des Elementarparallelepipeds.

Die geometrischen Örter der Auswahlregeln werden gekennzeichnet durch folgende Symbole:

GS	Gleitspiegelebene.
E	Nicht durch Symmetriequalitäten ausgezeichnete Ebene.
SA	Schraubenachse (es wird nicht unterschieden, ob von der Symmetriebedingung C_4 oder C_6).
DA	Drehungsachse.
$Dig.$	Digonal.
$Tetr. SA I$	Tetragonale Schraubenachse mit Schraubungskomponente $\frac{1}{2}c$.
$Tetr. SA II$	Tetragonale Schraubenachse mit Schraubungskomponente $\frac{1}{4}c$.
SG	Gerade in einer Symmetrieebene.
G	Nicht durch Symmetriequalitäten ausgezeichnete Gerade.

Punkte ohne $F'G$, die Träger von Auswahlregeln sind, werden durchwegs ohne ihren Symmetriecharakter kennzeichnende Symbole erwähnt. Das beigefügte Zähligkeitssymbol ist hier besonders zu beachten; es erlaubt ohne weiteres zu entscheiden, ob Punkte der Symmetriebedingung C_4 vorliegen oder nicht.

Die Zähligkeitssymbole der einzelnen geometrischen Örter enthalten als Trennungsmarken

- | zwischen Punktlagen mit verschiedener Anzahl $F'G$,
 ; zwischen Punktlagen verschiedener Symmetriebedingung,
 , zwischen Punktlagen gleicher Symmetriebedingung, die aber nicht gleichwertig sind.
 — bedeutet Fehlen von Punktlagen der betreffenden Zahl von $F'G$. Fehlen indessen Punkte ohne $F'G$, oder Punkte mit 0 und Punkte mit 4 $F'G$, oder Punkte mit 0,4 und 2 $F'G$, so werden die — weggelassen.

In den Zähligkeitstabellen wurden jene Bezugsörter, die nur Punkte der Symmetriebedingung C_1 besitzen, weggelassen.

Die Symbolik der Ebenen- und Geradenbezeichnung, die Symbole der Raumgruppen und der Symmetriebedingungen wurden entsprechend der »Geometrischen Kristallographie des Diskontinuums« gewählt. Jeder Ort wird pro Schar gleichwertiger Mannigfaltigkeiten einmal erwähnt.

Nullpunktswahl erfolgte in allen Raumsystemen gemäß der Nigglichschen Darstellung des Diskontinuums.

I, II, III beziehen sich stets auf Teil I, II, III der entsprechenden Klassentabelle.

Tabelle I:

In den Tabellen behandelte, geometrische Örter von Auswahlregeln.

Es werden jeweilen die allgemeinen Symbole, hernach die Kennziffern allein angeführt.

I. Zweidimensionale Punktemannigfaltigkeiten:

1. Ebenen parallel (0 0 4): 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{5}{8}$, $\frac{7}{8}$.
2. Ebenen parallel (4 0 0), (0 4 0): 0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$.
3. Ebenen parallel (4 4 0), (4 $\bar{4}$ 0): 0, $\frac{1}{2}$.

II. Eindimensionale Punktemannigfaltigkeiten:

1. Geraden parallel [0 0 4]: 0 0, $\frac{1}{2}$ 0, 0 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ 0, $\frac{3}{4}$ 0, $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$,
0 $\frac{1}{4}$, 0 $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$.
2. Geraden parallel [4 0 0], [0 4 0]: 0 0, $\frac{1}{2}$ 0, 0 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ 0, $\frac{3}{4}$ 0, $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}$, 0 $\frac{1}{4}$, 0 $\frac{3}{4}$,
 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$, 0 $\frac{1}{8}$, 0 $\frac{3}{8}$, 0 $\frac{7}{8}$, $\frac{1}{8}$ $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$ $\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}$ $\frac{5}{8}$,
 $\frac{1}{8}$ $\frac{7}{8}$, $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{8}$, $\frac{1}{4}$ $\frac{5}{8}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{5}{8}$, $\frac{1}{4}$ $\frac{7}{8}$, $\frac{3}{4}$ $\frac{7}{8}$.
3. Geraden parallel [4 4 0], [4 $\bar{4}$ 0]: 0 0, 0 $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ 0, $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$, 0 $\frac{1}{4}$, 0 $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$, 0 $\frac{1}{8}$, 0 $\frac{3}{8}$,
0 $\frac{5}{8}$, 0 $\frac{7}{8}$, $\frac{1}{8}$ $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{8}$ $\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}$ $\frac{5}{8}$, $\frac{1}{8}$ $\frac{7}{8}$.

III. Nulldimensionale Punktemannigfaltigkeiten:

Dieselben ergeben sich als die Gesamtheit der unter den sub II erwähnten Geraden möglichen Schnittpunkte.

4) Einzig in den Raumsystemen \mathbb{C}_{4v}^{11} , \mathbb{C}_{4v}^{12} ; \mathbb{B}_d^5 — \mathbb{B}_d^{10} ; \mathbb{D}_{4h}^{19} , \mathbb{D}_{4h}^{20} wurden auch die Ebenen (440) $\frac{1}{2}$, ... in die Tabellen aufgenommen, um dieselben hinsichtlich der Zusatzsymmetrieelemente vollständig zu machen.

Tabelle II:

Tabelle zur Erläuterung der in den nachfolgenden Tabellen enthaltenen Auswahl faktoren.

+ vorhandener Reflex, — fehlender Reflex.

$\Sigma h = h + k + l$. $\frac{+}{\pi}$ bedeutet: +, wenn π eine gerade Zahl;

—, wenn π eine ungerade Zahl.

u ungerade Zahl, g gerade Zahl; v durch 4 teilbare Zahl,

π durch 2, aber nicht durch 4 teilbare Zahl $\equiv 2 \pmod{4}$!

1. Auswahl faktoren mit Nullstellen gegeben durch die Teilbarkeit von h , k und l durch 2.

Auswahl faktoren	ggg	ggu	gug	ugg	guu	ugu	ugg	uuu
1. $[1 + e^{\pi i l}]$	+	—	+	+	—	—	+	—
2. $[1 + e^{\pi i h}]$	+	+	+	—	+	—	—	—
3. $\{[1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}]\}$	+	+	+	+	+	+	—	—
4. $[1 + e^{\pi i (h+l)}]$	+	—	+	—	—	+	—	+
5. $\{[1 + e^{\pi i (h+l)}]; [1 + e^{\pi i (k+l)}]\}$	+	—	+	+	+	+	—	+
6. $[1 + e^{\pi i (h+k)}]$	+	+	—	—	—	—	+	+
7. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$	+	—	—	—	+	+	+	—
8. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}]$	+	+	—	—	—	—	—	—
9. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$	+	—	+	—	—	—	—	—
10. $[1 + e^{\pi i l}] \{[1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}]\}$	+	—	+	+	—	—	—	—
11. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$	+	—	—	—	—	—	+	—
12. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}] \{[1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}]\}$	+	—	—	—	+	+	—	—
13. $[1 + e^{\pi i (h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i (k+l)}]$	+	—	—	—	—	—	—	+
14. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$	+	—	—	—	—	—	—	—

Auswahlfaktoren mit Nullstellen gegeben durch die Teilbarkeit von h und k durch 2 und jene von l durch 4.

[illegible]

2. Auswahlfaktoren mit Nullstellen usw. (Fortsetzung).

Auswahlfaktoren	ggu	ggx	ggu	ugu	ugx	ugv	guu	gux	guv	uuu	uux	uur
1. $\left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2}\right)}\right]$	+	-	+	+	+	-	+	+	-	+	-	+
2. $\left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2}\right)}\right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$	-	-	+	-	+	-	-	+	-	-	-	+
3. $\left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2}\right)}\right] \cdot \{[1 + e^{\pi i h}];$ $[1 + e^{\pi i k}]\}$	+	-	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-
4. $\left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2}\right)}\right] \cdot \{[1 + e^{\pi i (h+l)}];$ $[1 + e^{\pi i (k+l)}]\}$	-	-	+	+	+	-	+	+	-	+	-	-

1. $\left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2}\right)}\right]$	+	-	+	+	-	+	+	+	-	+	+	-
2. $\left[1 + e^{\pi i \left(h + \frac{l}{2}\right)}\right]$	+	-	+	+	+	-	+	-	+	+	+	-
3. $\left\{ \left[1 + e^{\pi i \left(h + \frac{l}{2}\right)}\right]; \left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2}\right)}\right] \right\}$	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
4. $\left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2}\right)}\right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$	-	-	+	-	-	+	-	+	-	-	+	-
5. $\left[1 + e^{\pi i \left(h + \frac{l}{2}\right)}\right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$	-	-	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-
6. $\left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2}\right)}\right] \cdot [1 + e^{\pi i (h+k)}]$	+	-	+	-	-	-	-	-	-	+	+	-
7. $\left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2}\right)}\right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	+	-
8. $\left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2}\right)}\right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-
9. $\left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2}\right)}\right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot \{[1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}]\}$	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-

1. $\{[1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} l} [1 + e^{\pi i k}]\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$	-	-	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-
2. $\{[1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} l} [1 + e^{\pi i k}]\} \cdot [1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2}\right)}]$	+	-	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-

3. Auswahl faktoren mit Nullstellen gegeben durch die Teilbarkeit von h und k durch 4 und jene von l durch 2.

Auswahlfaktoren	uuug	uuuu	uuuzg	uuuz	zuu	zugz	zzg	zzu	vuv	vugv	vvu	vvgv	vzv	vzg	vuvv
1. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+
2. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+
3. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i l}]$	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+
4. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i (h+k)}]$	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+
5. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i (h+k)}]$	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+
6. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+
7. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+
8. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i (h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i (k+l)}]$	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+

Zunächst gilt die dem ersten Faktor entsprechende Regel, siehe unter 1., weiterhin fehlen alle (hkl) , für welche $h+k$ und $h-k$ bzw. $h+k \div 2l$ und $h-k+2l$ durch 4 geteilt den Rest 2 lassen.

$$\left\{ \frac{\pi i}{2} h [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$$

$$2. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$$

$$3. \left\{ \frac{\pi i}{2} k + e^{\frac{\pi i}{2} k} \right\} \cdot [1 + e^{\pi i k}]$$

$$t. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} + e^{\frac{\pi i}{2} k} \right\} \cdot [1 + e^{\pi i (h+k)}]$$

$$3. \left\{ \frac{\pi i}{2} h + e^{\frac{\pi i}{2} k} \right\} \cdot [1 + e^{\pi i k}]$$

$$\left\{ \frac{\pi^i h}{\sigma}, \frac{\pi^i k}{\sigma} \right\}$$

$$\begin{aligned} 6. & \left[e^{\frac{\pi i}{2}} (1 + e^{i\pi h}) + e^{\frac{\pi i}{2}} (1 + e^{i\pi k}) \right] \cdot [1 + e^{i\pi \Sigma h}] \\ 7. & \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} (1 + e^{i\pi h}) + e^{\frac{\pi i}{2} k} (1 + e^{i\pi k}) \right\} \cdot [1 + e^{i\pi \Sigma h}] \cdot [1 + e^{i\pi \Sigma l}] \end{aligned}$$

$$8. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} + e^{\frac{\pi i}{2} k} \right\} [1 + e^{\pi i k}] [1 + e^{\pi i (h+k)}].$$

$$\left\{ \left[\frac{\pi i}{2} (k+l) \right] \pm \frac{\pi i}{2} (k-k) \right\}$$

$$9. [1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot [1 + e^{\frac{\pi i}{2}}]; [1 + e^{\frac{\pi i}{2}} + \frac{\pi i}{2}(h+k) + \pi i]$$

$$10. [1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot [1 + e^{-\frac{\pi i}{9}(h-k) + \pi i l}]$$

$$\left[1 + e^{\pm \frac{\pi i}{\varphi}(h+k)} \right]$$

$$11. [1 + e^{\pi i(n+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i(n+l)}] [1 + e^{\pm \frac{\pi i}{2}(n-k)}]$$

$$\left[\begin{array}{c} \pi i (h+k), \dots, \pi i (k+l), \\ \pm \frac{\pi i}{2} (h+k) + \pi i l \end{array} \right],$$

$$12. [1 + e^{i\pi(h-k)}] \cdot [1 + e^{i\pi k}] \cdot \left[\frac{1 + e^{i\pi(h-k) + i\pi k}}{1 + e^{i\pi k}} \right]$$

4. Auswahlfaktoren mit Nullstellen gegeben durch die Teilbarkeit von h , k und l durch 4.

Auswahlfaktoren	An Reflexen sind vorhanden
$4. \left\{ \frac{\pi^i h}{2} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i k}] \right\}^1$ $2. \left\{ e^{\frac{\pi i h}{2}} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i l}]$ $3. \left\{ \frac{\pi^i h}{2} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]^1$ $4. \left\{ \frac{\pi^i h}{2} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i l}] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$ $5. \left\{ \frac{\pi^i h}{2} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot \left[\frac{\pi^i}{4 + e^{\frac{\pi i}{2}}} \right]$	$(uxu), (uxx), (uxv), (zuu), (xux), (xuv), (xxu), (xxz), (uxu), (uxx), (uvv), (vu), (vux), (vuv), (xvu), (vzv), (vxx), (vvv)$ $(uxx), (uxv), (xux), (xuv), (xxz), (xuv), (vux), (xvv), (xvv), (vxx), (vvv)$ $(uxu), (xuv), (xxz), (xuv), (vuv), (vxx), (vzv), (vxx), (vvv)$ $(xxz), (xvv), (vxx), (vvv)$ $(uxu), (uxv), (xuv), (xuv), (xvi), (xuv), (vuv), (xvv), (xvv), (xvv), (vxx), (vvv)$
$4. \left\{ \frac{\pi^i h}{2} [1 + e^{\pi i(h+l)}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i(k+l)}] \right\}$ $2. \left\{ e^{\frac{\pi i h}{2}} [1 + e^{\pi i(h+l)}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i(k+l)}] \right\} \cdot \left[\frac{\pi^i}{4 + e^{\frac{\pi i}{2}}} \right]$	<p>Jene (hkl), für welche $h+l=g$ oder u und $k+l=u$ oder g, oder $h+l=k+l=g$ oder u bei $h+k+l \equiv 4$ oder $0 \pmod{4}$.</p> <p>Bei 2. muß weiterhin $l \equiv 4$ oder $0 \pmod{4}$ sein.</p>
$1. \left\{ \frac{\pi^i h}{2} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot \left[\frac{\pi^i l}{4 + e^{\frac{\pi i}{2}}} \right]$ $2. \text{ ebenso, aber zusätzlich } [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$ $3. \text{ ebenso, aber zusätzlich } [1 + e^{\pi i(h+k)}]$ $4. \text{ ebenso, aber zusätzlich } [1 + e^{\pi i l}]$ $5. \text{ ebenso, aber zusätzlich } [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$ $6. \text{ ebenso, aber zusätzlich } [1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i(k+l)}]$	$(uxu), (uxv), (zuu), (xuv), (xxu), (xxv), (uvu), (uvv), (vuv), (vvv)$ $(uxu), (xuv), (xuv), (xuv), (vuv), (vvv)$ $(xxu), (xxv), (vuv), (vvv)$ $(uxv), (xuv), (xuv), (uvv), (vuv), (vvv)$ $(xxv), (vvv)$ $(xxv), (vvv)$

7. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right]$	$(uxu), (uxv), (xuu), (xuv), (xxv), (uxv), (uvu), (vuv), (xvu), (xvu), (vvv)$
8. ebenso, aber zusätzlich $[1 + e^{\pi i(h+k)}]$	$(xsv), (xsv), (vsv), (vvv)$
9. ebenso, aber zusätzlich $[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$	$(uxu), (xuu), (xuv), (uvu), (vu), (vv)$
1. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} (\Sigma h + \frac{l}{2})} \right]$	$(uxu), (uxx), (xuu), (xux), (xzu), (xxv), (uvu), (uxv), (vu), (vux), (vux), (vvv)$
2. ebenso, aber zusätzlich $[1 + e^{\pi i l}]$	$(uxx), (xux), (xuv), (uvx), (vu), (vv)$
3. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} (\Sigma h + \frac{l}{2})} \right]$	$(uxu), (uxx), (xuu), (xux), (xxv), (uvu), (uxv), (vu), (vux), (xvu), (vzu), (vvv)$
4. $[1 + e^{\frac{\pi i}{2} h}] \cdot [1 + e^{\frac{\pi i}{2} k}] \cdot [1 + e^{\frac{\pi i}{2} (\Sigma h + 2l)}]$	$(xvx), (vx), (xv), (vv)$
2. $\left\{ [1 + e^{\frac{\pi i}{2} h}] + e^{\frac{\pi i}{2} \Sigma h} [1 + e^{\frac{\pi i}{2} k}] \right\} \cdot [1 + e^{\frac{\pi i}{2} \Sigma h}]$	$(uxu), (xuu), (uvu), (vu), (xuv), (xxv), (vx), (vv)$
3. $\left\{ [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} \Sigma h} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$	$(uxu), (xuu), (xuv), (uvu), (vu), (vv)$
34. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot \left\{ \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} (h+k+l)} \right] \cdot \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} (h+k-l)} \right]; \right. \\ \left. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} (h-k+l)} \right] \cdot \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} (-h+k+l)} \right] \right\}$	Zunächst die Regel von 4., 7.; zudem fehlen alle Restere (hkl) , für welche die Exponenten der 4 Faktoren in der zweiten Klammer $\equiv 2 \pmod{4}$ sind.

4) Auch im Falle von $\frac{1}{2}$ gültig.

IV. Tetragonale Abteilung.

Die Wahl der Einheitsvektoren erfolgte in allen nachfolgend behandelten Raumsystemen gemäß der Nigglichschen Darstellung des Diskontinuums. Man hat sich daher stets zu überzeugen, ob die phänomenologisch gewählten Koordinatenachsen mit der hier gewählten Stellung des Elementarparallelepipeds in Übereinstimmung stehen.

Klasse S_4 .

Punktzähligkeiten und Symmetriebedingung.

Bezugsort	3 FG	2 FG	1 FG	0 FG
dreidimensional	C_1	—	C_2	S_4
	$4n$	—	$2n$	$4n$
eindimensional			C_1	—
			$4n$	—
nulldimensional				C_1
				$4n$
				C_2
				$2n$

(n bedeutet die Primitivität).

I. Auswahlregeln zur Charakterisierung der Translationsgruppe:

$[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$. Integral nach $[[mnp]]$ und integral nach (hkl) gültig:

$$\mathbb{S}_4^2 [8 | - | 4, 4 | 2, 2, 2, 2].$$

Indessen auch im Falle von III, 4.

III.¹⁾ Auswahlregeln bei speziellem Charakter der Gitterkomplexe:

Integral nach (hkl) gelten:

4. $[1 + e^{\pi i l}]$

a) $[[0 \ 0 \ \frac{1}{2}]], [[\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}]], \mathbb{S}_4^1 [2].$

2. $\{[1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}]\}$

a) $G[0 \ 0 \ 4]_{\frac{1}{4}0}, [0 \ 0 \ 4]_{\frac{1}{4}\frac{1}{2}}, \mathbb{S}_4^1 [4].$

3. $[1 + e^{\pi i (h+k)}]$

a) $[[0 \ \frac{1}{2} \ 0]], [[0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}]], \mathbb{S}_4^1 [2]; G[0 \ 0 \ 4]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathbb{S}_4^1 [4].$

4. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$

a) $[[0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}]], [[\frac{1}{4} \ 0 \ \frac{1}{4}]], \mathbb{S}_4^1 [2].$

5. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}]$

a) $[[\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ 0]], [[\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{2}]], \mathbb{S}_4^1 [4].$

6. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$

a) $[[0 \ \frac{1}{2} \ 0]]; [[0 \ 0 \ \frac{1}{2}]]; \mathbb{S}_4^2 [\text{beide } 4]; \text{Dig. SA } [004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathbb{S}_4^2 [8].$

¹⁾ Im Anschluß an den allgemeinen Bezeichnungsmodus.

$$7. [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \{ [1 + e^{\pi i h}] ; [1 + e^{\pi i k}] \}$$

$$a) G [001]_{\frac{1}{2}0}, \mathfrak{S}_4^2 [8].$$

$$8. [1 + e^{\pi i (h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i (k+l)}]$$

$$a) [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}], \mathfrak{S}_4^1 [4].$$

$$9. [1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

$$a) [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]; [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]; \mathfrak{S}_4^2 [\text{beide } 8].$$

$$10. e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}]$$

$$a) [\frac{1}{2} 0 0], [\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], \mathfrak{S}_4^1 [\text{alle } 4].$$

$$11. e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}]$$

$$a) [\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}], \mathfrak{S}_4^1 [\text{alle } 4].$$

$$12. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$$

$$a) [\frac{1}{2} 0 0], [\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], \mathfrak{S}_4^2 [8].$$

$$13. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$$

$$a) [\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}], \mathfrak{S}_4^2 [8].$$

$$14. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right]$$

$$a) [0 0 \frac{1}{2}], [0 0 \frac{3}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}], \mathfrak{S}_4^1 [2].$$

$$15. \left[1 + e^{\frac{\pi i l}{2}} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$$

$$a) [0 0 \frac{1}{2}], [0 0 \frac{3}{2}]; [\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}], \mathfrak{S}_4^2 [4].$$

$$16. \left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2} \right)} \right]$$

$$a) [\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{5}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{7}{2}], \mathfrak{S}_4^1 [2].$$

$$17. \left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot [1 + e^{\pi i (h+k)}]$$

$$a) [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{7}{2}], \mathfrak{S}_4^1 [4].$$

$$18. \left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

$$a) [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}], \mathfrak{S}_4^2 [8].$$

$$19. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} (k+l)} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$$

$$a) [\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{5}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{7}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{5}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{7}{2}], \mathfrak{S}_4^1 [4].$$

$$20. \left\{ e^{\frac{\pi i h}{2}} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$$

a) $[\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4} 0 \frac{3}{4}]$, $[\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{4} 0 \frac{3}{2}]$, $\mathfrak{S}_4^2 [8]$.

Klasse C_4 .

Punktzähligkeiten und Symmetriebedingung.

Bezugsort	3 FG	2 FG	1 FG	
	C_1	—	C_2	C_4
dreidimensional	$4n$	—	$2n$	$4n$
eindimensional			C_1	C_2
			$4n$	$2n$

(n bedeutet die Primitivität).

I. Auswahlregeln zur Charakterisierung der Translationsgruppe:

$[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$. Integral nach $[[mnp]]$ und integral nach (hkl) gültig:

$$\mathfrak{S}_4^5 \text{ und } \mathfrak{S}_4^6.$$

Weiterhin, wenn der Fall III, 3 vorliegt.

II. Auswahlregeln zur Charakterisierung des Raumsystems:

Gültig in der für C_4 leitenden Ebenenserie (004):

1. $[1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig: $\mathfrak{S}_4^3 [4 | - | 2, 2, 2]$.

Zudem aber im Falle von I, \mathfrak{S}_4^5 .

2. $\left[1 + e^{\frac{\pi i l}{2}} \right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig: \mathfrak{S}_4^2 und \mathfrak{S}_4^4 [beide 4].

Aber auch $\mathfrak{S}_4^6 [1]$.

III. Auswahlregeln bei speziellem Charakter der Gitterkomplexe:

1. $[1 + e^{\pi i l}]$

a) *Tetr. SA* $I[004]_{00}$, $[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $\mathfrak{S}_4^3 [2]$.

2. $\frac{1}{2}[1 + e^{\pi i(h+k)}]$

a) *Dig. DA* $[004]_{\frac{1}{4}0}$, $\mathfrak{S}_4^1 [2]$.

3. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$

a) *Dig. DA* $[004]_{\frac{1}{2}0}$, $\mathfrak{S}_4^3 [2]$.

4. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}]$

a) *G* $[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}$, $\mathfrak{S}_4^1 [4]$.

5. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) *Dig. DA* $[004]_{\frac{1}{2}0}$, $\mathbb{G}_4^5[4]$.
6. $[1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i(h+l)}]$
 a) *G* $[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $\mathbb{G}_4^3[4]$.
7. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) *G* $[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $\mathbb{G}_4^5[8]$.
8. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$
 a) *G* $[004]_{\frac{1}{2}0}$, $[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $\mathbb{G}_4^1[4]$.
9. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$
 a) *G* $[004]_{\frac{1}{2}0}$, $[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $\mathbb{G}_4^3[4]$.
10. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) *G* $[004]_{\frac{1}{2}0}$, $\mathbb{G}_4^5[8]$.
11. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) *Tetr. SA II* $[004]_{00}$, $[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $\mathbb{G}_4^2[4]$.
 b) *Tetr. SA II* $[004]_{00}$, $[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $\mathbb{G}_4^4[4]$.
12. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) *Tetr. SA II* $[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $\mathbb{G}_4^6[8]$.
13. $\left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) *G* $[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $\mathbb{G}_4^2[4]$.
 b) *G* $[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $\mathbb{G}_4^4[4]$.
 c) *Dig. DA* $[004]_{00}$, $\mathbb{G}_4^6[4]$.
14. $\left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) *Dig. SA* $[004]_{\frac{1}{2}0}$, $\mathbb{G}_4^2[4]$.
 b) *Dig. SA* $[004]_{\frac{1}{2}0}$, $\mathbb{G}_4^4[4]$.
15. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i(h+l)}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i(k+l)}] \right\}$
 a) *G* $[004]_{\frac{1}{2}0}$, $[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $\mathbb{G}_4^2[4]$.
 b) *G* $[004]_{\frac{1}{2}0}$, $[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}$, $\mathbb{G}_4^4[4]$.
16. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i k}] \right\} [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) *G* $[004]_{\frac{1}{2}0}$, $\mathbb{G}_4^6[8]$.

Klasse C_{4h} .

Punktzähligkeiten und Symmetriebedingung.

Bezugsort	3 FG	2 FG	1 FG	0 FG			
	C_1	C_2	C_2	C_4	C_i	C_{2h}	S_4
dreidimensional	$8n$	$4n$	$4n$	$2n$	$4n$	$2n$	$2n$
zweidimensional	C_1	—	—	C_2	C_4	C_i	S_4
	$8n$	—	—	$4n$	$2n$	$4n$	$2n$
eindimensional	C_1	C_2	C_2	C_i	C_{2h}	S_4	
	$8n$	$4n$	$4n$	$4n$	$2n$	$2n$	

(n bedeutet die Primitivität.)

I. Auswahlregeln zur Charakterisierung der Translationsgruppe:

 $[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$. Integral nach $[mnp]$ und integral nach (hkl) gültig:

$$\mathbb{G}_{4h}^5 \text{ und } \mathbb{G}_{4h}^6.$$

Zudem aber der Fall III, 3.

II. Auswahlregeln zur Charakterisierung des Raumsystems:

a) Gültig in der für C_{4h} leitenden Zone $[001]$:1. $[1 + e^{\pi i (h+k)}]$. Integral nach $[mnp]$ gültig:

$$\mathbb{G}_{4h}^3 [8 | - | 4; 2 | 4, 4; 2, 2],$$

$$\mathbb{G}_{4h}^4 [8 | - | 4, 4 | 4, 4; 2, 2].$$

Indessen auch, wenn I, \mathbb{G}_{4h}^5 vorliegt, oder aber im Falle von III, 2a; 3a.2. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}]$. Integral nach $[mnp]$ gültig:

$$\mathbb{G}_{4h}^6 [16 | - | 8 | 8, 8; 4, 4].$$

Weiterhin für III, 4a, b; 7a, b; 8e.

b) Gültig in der für C_{4h} leitenden Ebenenserie (001) :1. $[1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[mnp]$ gültig:

$$\mathbb{G}_{4h}^2 [8 | 4 | 4, 4, 4 | 2, 2, 2, 2; 2, 2];$$

$$\mathbb{G}_{4h}^4 [8 | - | 4, 4 | 4, 4; 2, 2].$$

Weiterhin, wenn \mathbb{G}_{4h}^5 vorliegt oder die Fälle: III, 1a; 3b.2. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[mnp]$ gültig:

$$\mathbb{G}_{4h}^6 [16 | - | 8 | 8, 8; 4, 4].$$

Zudem in folgenden Fällen:

III, 47b; 34b (als Spezialfälle von b) 1. für spezielle Gitterkomplexe).

III, 20c (Spezialfall einer nach (hkl) integralen Regel für (001)).

III. Auswahlregeln bei speziellem Charakter der Gitterkomplexe:

Integral nach (hkl) gelten:

1. $[1 + e^{\pi i l}]$

a) $E(004)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4h}^1[8 | - | 4; 2, 2].$

b) $E(004)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4h}^2[8 | - | 4; 2, 2]; \text{ Tetr. } SA I [004]_{00}, [004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}},$
 $\mathbb{G}_{4h}^2[4 | 2; 2].$

c) $\text{ Tetr. } SA I [004]_{00}, \mathbb{G}_{4h}^4[4].$

2. $[1 + e^{\pi i(h+k)}]$

a) $\text{ Dig. } DA [004]_{\frac{1}{2}0}, \mathbb{G}_{4h}^1[4 | 2, 2].$

b) $GS(004)_0, (004)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4h}^3[8 | - | 4; 2; 2]; \text{ Dig. } DA [004]_{\frac{1}{2}0}, \mathbb{G}_{4h}^3[4 | 2, 2].$

c) $GS(004)_0, \mathbb{G}_{4h}^4[8 | - | 4, 4; 4, 4].$

3. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$

a) $\text{ Dig. } DA [004]_{\frac{1}{2}0}, \mathbb{G}_{4h}^2[4 | 2, 2].$

b) $E(004)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4h}^3[8 | - | 4; 2, 2].$

c) $E(004)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4h}^4[8 | - | 4; 2, 2], \text{ Dig. } DA [004]_{\frac{1}{2}0}, \mathbb{G}_{4h}^4[4 | 2, 2].$

4. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}]$

a) $G[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathbb{G}_{4h}^1[8 | 4, 4].$

b) $G[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathbb{G}_{4h}^3[8 | 4, 4].$

5. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$

a) $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathbb{G}_{4h}^1[4].$

b) $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathbb{G}_{4h}^2[4].$

c) $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathbb{G}_{4h}^3[4].$

d) $[\frac{1}{2}00]; [\frac{1}{2}00]; [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]; \mathbb{G}_{4h}^4[\text{alle } 4].$

e) $GS(004)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4h}^5[16 | - | 8; 4; 4]; \text{ Dig. } DA [004]_{\frac{1}{2}0}, \mathbb{G}_{4h}^5[8 | 4; 4].$

6. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}] \{ [1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}] \}$

a) $GS(004)_0, \mathbb{G}_{4h}^6[16 | - | 8, 8; 8, 8].$

7. $[1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i(k+l)}]$

a) $G[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathbb{G}_{4h}^2[8 | 4, 4].$

b) $G[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathbb{G}_{4h}^4[8 | 4, 4].$

8. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$

a) $[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}], \mathbb{G}_{4h}^1[8].$

b) Ebenso $\mathbb{G}_{4h}^2.$

c) Ebenso $\mathbb{G}_{4h}^3.$

d) Ebenso $\mathbb{G}_{4h}^4.$

e) $\text{ Dig. } SA [004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathbb{G}_{4h}^5[16 | 8; 8].$

9. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$
 a) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, [004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4h}^1[8|4,4]$.
 b) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, \mathbb{G}_{4h}^3[8]$.
10. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + \frac{e^{\frac{\pi i}{2}k}}{i} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$
 a) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, [004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4h}^2[8|4,4]$.
 b) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, \mathbb{G}_{4h}^4[8]$.
11. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], \mathbb{G}_{4h}^1[8]$.
 b) $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], \mathbb{G}_{4h}^2[8]$.
12. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i(h+k)}]$
 a) $[\frac{1}{2}00], [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathbb{G}_{4h}^3[8]$.
13. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + \frac{e^{\frac{\pi i}{2}k}}{i} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i(h+k)}]$
 a) $[\frac{1}{2}00], [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathbb{G}_{4h}^4[8]$.
14. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], \mathbb{G}_{4h}^3[8]$.
 b) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, \mathbb{G}_{4h}^5[16|8,8]$.
15. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + \frac{e^{\frac{\pi i}{2}k}}{i} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], \mathbb{G}_{4h}^4[8]$.
16. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathbb{G}_{4h}^5[16]$.
17. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l} \right]$
 a) $E(004)_{\frac{1}{2}}, (004)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4h}^1[8|-|4;2,2]$.
 b) $E(004)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4h}^2[8|-|4,4,4,4]$.
18. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], \mathbb{G}_{4h}^2[4]$.
19. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i(h+k)}]$
 a) $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathbb{G}_{4h}^1[4]$.
 b) $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathbb{G}_{4h}^3[4]$.

20. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) $[\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{3}{2}]$, $\mathbb{G}_{4h}^2 [4]$.
 b) $[\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{3}{2}]$, $\mathbb{G}_{4h}^4 [4]$.
 c) $E(0 \ 0 \ 4)_{\frac{1}{2}}$, $\mathbb{G}_{4h}^5 [46] - |8; 4, 4]$.
21. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}]$
 a) $[\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4}]$, $\mathbb{G}_{4h}^1 [8]$.
 b) $[\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4}]$, $\mathbb{G}_{4h}^3 [8]$.
22. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i l}] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) $[\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}]$, $\mathbb{G}_{4h}^5 [8]$.
 b) *Tetr. SA II* $[0 \ 0 \ 4]_{\frac{1}{2} 0}$, $\mathbb{G}_{4h}^6 [16]$.
23. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i (h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i (k+l)}]$
 a) $[\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4}]$, $\mathbb{G}_{4h}^2 [8]$.
 b) $[\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4}]$, $\mathbb{G}_{4h}^4 [8]$.
24. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}]$, $\mathbb{G}_{4h}^5 [16]$.
 b) $[\frac{1}{4} \ 0 \ 0]$; $[\frac{1}{4} \ 0 \ \frac{1}{4}]$; \mathbb{G}_{4h}^6 [beide 46].
25. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l}\right] \cdot \left\{e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i k}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i h}]\right\}$
 a) $[\frac{1}{4} \ 0 \ \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4} \ 0 \ \frac{3}{4}]$, $[\frac{1}{4} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4} \ \frac{1}{2} \ \frac{3}{4}]$, $\mathbb{G}_{4h}^1 [8]$.
26. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l}\right] \cdot \left\{e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}]\right\}$
 a) $[\frac{1}{4} \ 0 \ \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4} \ 0 \ \frac{3}{4}]$, $[\frac{1}{4} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4} \ \frac{1}{2} \ \frac{3}{4}]$, $\mathbb{G}_{4h}^2 [8]$.
27. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot \left\{e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}]\right\}$
 a) $[\frac{1}{4} \ 0 \ \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4} \ 0 \ \frac{3}{4}]$, $\mathbb{G}_{4h}^5 [46]$.
28. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot \left\{[1 + e^{\pi i k}] + e^{\frac{\pi i}{2} \Sigma h} [1 + e^{\pi i h}]\right\}$
 a) $[0 \ 0 \ \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{4}]$, $\mathbb{G}_{4h}^6 [46]$.
29. $\left[1 + e^{\frac{\pi i (k+l)}{2}}\right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) $E(0 \ 0 \ 4)_{\frac{1}{2}}$, $\mathbb{G}_{4h}^6 [46] - |8; 4, 4]$; *Dig. DA* $[0 \ 0 \ 4]_{0 \frac{1}{2}}$, $\mathbb{G}_{4h}^6 [8 | 4, 4]$.
30. $\left[1 + e^{\frac{\pi i (k+l)}{2}}\right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}]$, $[\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4}]$, $\mathbb{G}_{4h}^6 [8]$.

34. $\left[1 + e^{\frac{\pi i (\Sigma h + \frac{l}{2})}{2}}\right]$
 a) $E(0\ 0\ 4)_{\frac{1}{8}}, (0\ 0\ 4)_{\frac{3}{8}}, \mathfrak{G}_{4h}^3[8 \mid - \mid 4; 2, 2]$.
 b) $E(0\ 0\ 4)_{\frac{1}{8}}, \mathfrak{G}_{4h}^4[8 \mid - \mid 4, 4, 4, 4]$.
32. $\left[1 + e^{\frac{\pi i (\Sigma h + \frac{l}{2})}{2}}\right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $\mathbb{I}(0\ 0\ \frac{1}{8}), \mathbb{I}(0\ 0\ \frac{3}{8}), \mathfrak{G}_{4h}^4[4]$.
33. $\left[1 + e^{\frac{\pi i (\Sigma h + \frac{l}{2})}{2}}\right] \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$
 a) $\mathbb{I}(\frac{1}{4}\ 0\ \frac{1}{8}), \mathbb{I}(\frac{1}{4}\ 0\ \frac{3}{8}), \mathbb{I}(\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{8}), \mathbb{I}(\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{8}), \mathfrak{G}_{4h}^3[8]$.
34. $\left[1 + e^{\frac{\pi i (\Sigma h + \frac{l}{2})}{2}}\right] \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$
 a) $\mathbb{I}(\frac{1}{4}\ 0\ \frac{1}{8}), \mathbb{I}(\frac{1}{4}\ 0\ \frac{3}{8}), \mathbb{I}(\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{8}), \mathbb{I}(\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{8}), \mathfrak{G}_{4h}^4[8]$.
35. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} (\Sigma h + 2l)}\right] \cdot [1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $\mathbb{I}(0\ 0\ \frac{1}{4}), \mathfrak{G}_{4h}^0[16]$.
36. $\left\{ [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} \Sigma h} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) $G[0\ 0\ 4]_{00}, \mathfrak{G}_{4h}^6[16 \mid 8, 8]$.
37. $\left\{ [1 + e^{\pi i k}] + [1 + e^{\pi i h}] e^{\frac{\pi i}{2} l} \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) $\mathbb{I}(0\ \frac{1}{4}\ 0), \mathbb{I}(0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}), \mathfrak{G}_{4h}^6[8]$.

Klasse C_{4v} .

Punktzähligkeiten und Symmetriebedingung.

Bezugsort	$3FG$	$2FG$	$1FG$			
dreidimensional	C_1	C_s	C_2	C_4	C_{2v}	C_{4v}
	$8n$	$4n$	$4n$	$2n$	$2n$	$1n$
zweidimensional	C_1	C_s	C_2	C_{2v}	C_4	
	$8n$	$4n$	$4n$	$2n$	$2n$	
eindimensional	C_1	C_s	C_2			
	$8n$	$4n$	$4n$			

(n bedeutet die Primitivität).

I. Auswahlregeln zur Charakterisierung der Translationsgruppe:

$[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$. Integral nach $[[mnp]]$ und integral nach (hkl) gültig:

$$\mathbb{G}_{4v}^3 - \mathbb{G}_{4v}^{12}.$$

Indessen auch, wenn III, 5 vorliegt.

II. Auswahlregeln zur Charakterisierung des Raumsystems:

a) Gültig in der für C_{4v} leitenden Zone $[1\ 0\ 0]$:

1. $[1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\mathbb{G}_{4v}^3 [8 \mid 4 \mid 4; 2, 2];$$

$$\mathbb{G}_{4v}^5 [8 \mid - \mid 4; 2, 2].$$

Weiterhin der Fall III, 4d.

2. $[1 + e^{\pi i k}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\mathbb{G}_{4v}^2 [8 \mid 4 \mid 2; 2];$$

$$\mathbb{G}_{4v}^3 [8 \mid - \mid 4, 4].$$

Zudem im Falle von III, 3a.

3. $[1 + e^{\pi i (k+l)}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\mathbb{G}_{4v}^4 [8 \mid 4 \mid 4; 2];$$

$$\mathbb{G}_{4v}^6 [8 \mid - \mid 4; 2].$$

Weiterhin, wenn eines der unter I erwähnten Raumsysteme vorliegt, oder aber: III, 5d.

4. $[1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\mathbb{G}_{4v}^{10} [16 \mid 8 \mid 4; 2];$$

$$\mathbb{G}_{4v}^{12} [16 \mid - \mid 8].$$

Indessen auch: III, 4c, e; 3c, d; 5b, c (Spezialfälle der Regeln II, 1.—3. für spezielle Gitterkomplexe).

III, 7f (Spezialform einer nach (hkl) integral geltenden Regel für $[100]$.)

b) Gültig in der für C_{4v} leitenden Zone $[1\ 1\ 0]$:

1. $[1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\mathbb{G}_{4v}^3 [8 \mid - \mid 4; 2, 2];$$

$$\mathbb{G}_{4v}^5 [8 \mid - \mid 4; 2].$$

$$\mathbb{G}_{4v}^7 [8 \mid 4, 4 \mid 2, 2, 2].$$

$$\mathbb{G}_{4v}^8 [8 \mid - \mid 4, 4].$$

Aber auch für die sub I genannten Raumsysteme, soweit sie nicht unter b) 2. fallen, und für die Fälle III: 4a; 5a; gültig.

2. $[1 + e^{\pi i l}] \cdot \left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2}\right)}\right]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\mathbb{G}_{4v}^{11} [16 \mid 8 \mid 8];$$

$$\mathbb{G}_{4v}^{12} [16 \mid - \mid 8].$$

Zusatz: Zeigen die Reflexe der Zone $[110]$ ein ganz oder teilweise anderes Selektionsverhalten, so gelten neben den nach $[110]$ zonalen weiterhin nach (hkl) integrale Auslöschungsgesetze; diese sind unter III nachzuschlagen.

III. Auswahlregeln bei speziellem Charakter der Gitterkomplexe:

Integral nach (hkl) gelten:

1. $[1 + e^{\pi i l}]$
 - a) $GS(100)_0, (100)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^3 [8 | 4; 2]$.
 - b) $GS(100)_0, (100)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^5 [8 | 4; 2]; GS(110)_0, \mathbb{G}_{4v}^3 [8 | 2, 2]$.
 - c) $GS(110)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^6 [8 | 4]$.
 - d) $GS(110)_0, \mathbb{G}_{4v}^7 [8 | 2, 2]$.
 - e) $GS(110)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^4 [8 | 4]$.
2. $\{[1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}]\}$
 - a) $E(100)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^1 [8 | 4, 4, 4]$.
 - b) $GS(100)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^2 [8 | 4]$.
 - c) $E(100)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^7 [8 | 4, 4]$.
 - d) $GS(100)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^8 [8]$.
3. $[1 + e^{\pi i (h+k)}]$
 - a) $GS(110)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^1 [8 | 4; 2]$.
 - b) $E(100)_0, \mathbb{G}_{4v}^2 [8 | 2; 2]; GS(110)_0, \mathbb{G}_{4v}^2 [8 | 4; 2]$.
 - c) $GS(110)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^3 [8 | 4; 4]$.
 - d) $GS(110)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^4 [8 | 4; 4]$.
 - e) $E(100)_0, \mathbb{G}_{4v}^8 [8 | 4, 4]$.
4. $\{[1 + e^{\pi i (h+l)}]; [1 + e^{\pi i (k+l)}]\}$
 - a) $E(100)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^3 [8 | 4]$.
 - b) $GS(100)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^4 [8 | 4]$.
 - c) $E(100)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^5 [8]$.
 - d) $GS(100)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^6 [8]$.
5. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 - a) $E(100)_0, \mathbb{G}_{4v}^4 [8 | 4; 2]$.
 - b) $GS(110)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^5 [8 | 4]$.
 - c) $E(100)_0, \mathbb{G}_{4v}^6 [8 | 4; 2]; GS(110)_0, \mathbb{G}_{4v}^6 [8 | 2]$.
 - d) $GS(110)_{\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^7 [8 | 2]$.
 - e) $GS(110)_0, \mathbb{G}_{4v}^8 [8 | 4]$.
6. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}]$
 - a) $SG[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^1 [4]$.
 - b) $SG[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathbb{G}_{4v}^2 [4]$.
7. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 - a) $Dig.DA[001]_{\frac{1}{2}0}, \mathbb{G}_{4v}^3 [4]$.
 - b) $Tetrag.SA I [001]_{\frac{1}{2}0}, \mathbb{G}_{4v}^4 [4]$.
 - c) $Dig.DA[001]_{\frac{1}{2}0}, \mathbb{G}_{4v}^5 [4]$.
 - d) $Dig.DA[001]_{\frac{1}{2}0}, \mathbb{G}_{4v}^6 [4]$.

- e) *Tetrag. SAI* $[004]_{00}$; *Dig. DA* $[004]_{\frac{1}{2}0}$, \mathbb{G}_{4v}^8 [beide 4].
 f) *GS* $(410)_{\frac{1}{2}}$, \mathbb{G}_{4v}^9 $[46 | 8; 4]$.
 g) *GS* $(400)_0$, \mathbb{G}_{4v}^{10} $[46 | 4; 4]$; *GS* $(410)_0$, \mathbb{G}_{4v}^{10} $[46 | 8; 4]$.
 h) *GS* $(400)_0$, \mathbb{G}_{4v}^{12} $[46 | 8]$.
8. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}] \{ [1 + e^{\pi i h}] ; [1 + e^{\pi i k}] \}$
 a) *GS* $(400)_{\frac{1}{4}}$, \mathbb{G}_{4v}^9 $[46 | 8, 8]$.
 b) *GS* $(400)_{\frac{1}{4}}$, \mathbb{G}_{4v}^{10} $[46 | 8]$.
 c) *GS* $(400)_{\frac{1}{4}}$, \mathbb{G}_{4v}^{11} $[46 | 8]$.
 d) *GS* $(400)_{\frac{1}{4}}$, \mathbb{G}_{4v}^{12} $[46]$.
9. $[1 + e^{\pi i (h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i (k+l)}]$
 a) *SG* $[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}$, \mathbb{G}_{4v}^3 $[4]$.
 b) *SG* $[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}$, \mathbb{G}_{4v}^4 $[4]$.
10. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a)–d) *G* $[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}$ in \mathbb{G}_{4v}^5 , \mathbb{G}_{4v}^6 , \mathbb{G}_{4v}^7 , \mathbb{G}_{4v}^8 [alle 8].
 e) *Dig. SA* $[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}$, \mathbb{G}_{4v}^9 [8].
 f) *Dig. SA* $[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}$, \mathbb{G}_{4v}^{10} [8].
11. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i (h+k)}]$
 a) *G* $[004]_{\frac{1}{4}0}$, \mathbb{G}_{4v}^3 [8].
12. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i (h+k)}]$
 a) *G* $[004]_{\frac{1}{4}0}$, \mathbb{G}_{4v}^8 [8].
13. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) *G* $[004]_{\frac{1}{4}0}$, $[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{2}}$, \mathbb{G}_{4v}^3 [8].
 b) *G* $[004]_{\frac{1}{4}0}$, $[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{2}}$, \mathbb{G}_{4v}^5 [8].
14. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) *G* $[004]_{\frac{1}{4}0}$, \mathbb{G}_{4v}^4 [8].
 b) *G* $[004]_{\frac{1}{4}0}$, \mathbb{G}_{4v}^6 [8].
15. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) *G* $[004]_{\frac{1}{4}0}$, \mathbb{G}_{4v}^{10} [46].
16. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot \left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2} \right)} \right]$
 a) *E* $(410)_0$, \mathbb{G}_{4v}^{11} $[46 | 4]$.
 b) *E* $(410)_0$, \mathbb{G}_{4v}^{12} $[46 | 8]$.

$$17. [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}] \cdot \left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2}\right)}\right]$$

a) *Dig. DA* [004]₀₀, \mathfrak{G}_{4v}^{12} [8].

$$18. [1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}] \cdot \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right]$$

a) *Tetr. SA II* [004]_{1/2}, \mathfrak{G}_{4v}^{11} [16].

b) *Tetr. SA II* [004]_{1/2}, \mathfrak{G}_{4v}^{12} [16].

$$19. [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot \left\{ \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} (h+k+l)}\right]; \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} (h+k-l)}\right]; \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} (h-k+l)}\right]; \right. \\ \left. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} (-h+k+l)}\right] \right\}$$

a) *GS* (110)_{1/2}, (110)_{1/2}, \mathfrak{G}_{4v}^{11} [16 | 8].

b) *GS* (110)_{1/2}, (110)_{1/2}, \mathfrak{G}_{4v}^{12} [16].

$$20. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} (k+l)} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

a) *G* [004]_{1/2}, \mathfrak{G}_{4v}^{12} [16].

Klasse V_d .

Punktzähligkeiten und Symmetriebedingung.

Bezugsort	3 FG	2 FG	1 FG	0 FG					
	C_1	C_s	C_2	C_{2v}	V	S_4	V_d		
dreidimensional	8 n	4 n	4 n	2 n	2 n	2 n	4 n		
	C_1	C_s	C_2	V	S_4				
zweidimensional	8 n	4 n	4 n	2 n	2 n				
	C_1	C_2	C_s	C_{2v}	S_4	V			
eindimensional	8 n	4 n	4 n	2 n	2 n	2 n			

(n bedeutet die Primitivität).

I. Auswahlregeln zur Charakterisierung der Translationsgruppe:

1. $[1 + e^{\pi i (h+k)}]$. Integral nach $[mnp]$ und integral nach (hkl) gültig:

$$\mathfrak{B}_d^5 - \mathfrak{B}_d^8.$$

Indessen auch III, 3.

2. $[1 + e^{\pi i (h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i (k+l)}]$. Integral nach $[mnp]$ und integral nach (hkl) :

$$\mathfrak{B}_d^9, \mathfrak{B}_d^{10}.$$

Zudem im Falle von III, 9.

3. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$. Integral nach $[mnp]$ und integral nach (hkl) :

$$\mathfrak{B}_d^{11}, \mathfrak{B}_d^{12}.$$

Weiterhin die Fälle III, 3.

II. Auswahlregeln zur Charakterisierung des Raumsystems:

a) Gültig in der für V_d leitenden Zone $[1\ 1\ 0]$:1. $[1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\mathfrak{B}_d^2[8 \mid - \mid 4, 4, 4, 4, 4, 4 \mid 2, 2, 2, 2, 2, 2];$$

$$\mathfrak{B}_d^4[8 \mid - \mid 4, 4 \mid 2, 2];$$

$$\mathfrak{B}_d^6[16 \mid - \mid 8, 8, 8, 8, 8 \mid 4, 4; 4, 4].$$

Ebenso aber, wenn I, 3 oder III, 4 a; 5 b; 7 e vorliegen.

2. $[1 + e^{\pi i h}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\mathfrak{B}_d^7[16 \mid - \mid 8, 8, 8, 8 \mid 4, 4; 4, 4].$$

Zudem im Falle von 2 a, c; 6 c.

3. $[1 + e^{\pi i(h+l)}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\mathfrak{B}_d^8[16 \mid - \mid 8, 8, 8, 8 \mid 4, 4; 4, 4].$$

Indessen auch für \mathfrak{B}_d^9 (I, 2!) und die Fälle: III, 4 a, c; 9 c.4. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\mathfrak{B}_d^{10}[32 \mid - \mid 16, 16, 16, 16 \mid 8, 8; 8, 8].$$

Weiterhin:

III, 2 b, d; 4 b, d; 6 d, f; 7 g, h; 9 d, e (Spezialfälle der Regeln II a) 4.—3. für spezielle Komplexe).

III, 8 a; 40 f. (Spezialfälle nach (hkl) integral geltender Regeln für $[110]$).5. $\left[1 + e^{\pi i \left(h + \frac{l}{2}\right)}\right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\mathfrak{B}_d^{12}[16 \mid - \mid 8, 8 \mid 4, 4]$$

Zu dem im Falle von 3 b, d; 39 d (als Spezialfälle der Regeln II a) für spezielle Komplexe), und 40 a (als Spezialfall einer nach (hkl) integral geltenden Regel für $[110]$).Alle weitem, in der Zone $[110]$ möglichen Auslöschungsgesetze haben nach (hkl) integrale Gültigkeit; sie sind unter III zusammengestellt.b) Gültig in der für V_d leitenden Ebenenserie $(1\ 0\ 0)$: $[1 + e^{\pi i h}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\mathfrak{B}_d^3[8 \mid 4 \mid 4; 2 \mid 2, 2];$$

$$\mathfrak{B}_d^4[8 \mid - \mid 4, 4 \mid 2, 2].$$

Zudem, wenn Raumsysteme von I, 4—3 vorliegen, oder die Fälle III, 3 a; 5 a.

III. Auswahlregeln bei speziellem Charakter der Gitterkomplexe:

Integral nach (hkl) gelten:1. $[1 + e^{\pi i l}]$

$$a) GS[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{1\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^1[8 \mid 4; 2]$$

$$b) GS(110)_0, \mathfrak{B}_d^2[8 \mid 4, 4 \mid 2, 2; 2, 2]; GS[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{1\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^2[8 \mid 4; 2].$$

$$c) GS(110)_{\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^4[8 \mid 4].$$

2. $\{[1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}]\}$
- $GS(100)\frac{1}{2}0, [100]\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^1[8 | 4; 4, 4].$
 - $G[100]\frac{1}{2}0, [100]\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^2[8 | 4, 4].$
 - $Dig.SA[100]\frac{1}{2}0, [100]\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^3[8 | 4].$
 - $Dig.SA[100]\frac{1}{2}\frac{1}{2}, [100]\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^4[8].$
3. $[1 + e^{\pi i(h+k)}]$
- $GS(110)\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^1[8 | 4; 4 | 2, 2].$
 - $GS(110)0, \mathfrak{B}_d^3[8 | 4; 4 | 2, 2]; G[100]^{00}, [100]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^3[8 | 2; 2].$
 - $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^4[8 | 4, 4].$
4. $\{[1 + e^{\pi i(h+d)}]; [1 + e^{\pi i(k+d)}]\}$
- $G[100]\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^1[8 | 4, 4].$
 - $G[100]\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^2[8].$
 - $G[100]\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^3[8 | 4, 4].$
 - $G[100]\frac{1}{2}0, \mathfrak{B}_d^4[8].$
5. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
- $GS(110)\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^2[8 | 4 | 2, 2].$
 - $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^3[8 | 4; 2].$
 - $GS(110)0, \mathfrak{B}_d^4[8 | 4 | 2; 2]; G[100]^{00}, [100]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^4[8 | 4; 2].$
6. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}]$
- $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], \mathfrak{B}_d^1[4].$
 - $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}0], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], \mathfrak{B}_d^3[4].$
 - $Dig.SA[100]\frac{1}{2}0, [100]\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^5[46 | 8; 4].$
 - $Dig.SA[100]\frac{1}{2}0, [100]\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^6[46 | 8, 8].$
 - $E(110)0, \mathfrak{B}_d^7[16 | 8, 8 | 4, 4; 4, 4]; Dig.SA[100]^{00}, [100]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^7[46 | 8; 4];$
 - $Dig.SA[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^8[46 | 8, 8].$
7. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
- $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathfrak{B}_d^1[4].$
 - $G[001]\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^2[8]; [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathfrak{B}_d^2[4].$
 - $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathfrak{B}_d^3[4].$
 - $G[001]\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^4[8]; [\frac{1}{2}00], [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]; [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]; \mathfrak{B}_d^4[alle 4].$
 - $G[100]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^5[16 | 4, 4].$
 - $GS(110)0 \text{ und } GS(110)\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^6[46 | 8, 8 | 4; 4]; G[100]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^6[46 | 4, 4].$
 - $G[100]\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^7[46 | 8].$
 - $G[100]\frac{1}{2}0, \mathfrak{B}_d^8[46 | 8].$
 - $GS(110)\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^{11}[46 | 8; 8 | 4; 4]; G[100]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^{11}[46 | 4; 4].$
 - $G[100]\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \mathfrak{B}_d^{12}[46 | 8, 8].$

$$8. [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \{ [1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}] \}$$

$$a) G[100]_{\frac{1}{2}}^0, \mathfrak{B}_d^{11}[46|8, 8, 8]; \text{Dig.SA}[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^{11}[46|8].$$

$$b) \text{Dig.SA}[100]_{\frac{1}{2}}^0, [400]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^{12}[46|8, 8]; G[400]_{\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}}, \mathfrak{B}_d^{12}[46|8, 8].$$

$$9. [1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i(k+l)}]$$

$$a) [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{2}], \mathfrak{B}_d^1[4].$$

$$b) [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{2}], \mathfrak{B}_d^3[4].$$

$$c) G[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^5[46|4, 4].$$

$$d) G[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^9[46|8].$$

$$e) G[100]_{\frac{1}{2}}^0, \mathfrak{B}_d^7[46|8].$$

$$f) E(110)_0, \mathfrak{B}_d^8[46|8, 8|4, 4, 4, 4]; G[400]^{00}, \mathfrak{B}_d^8[46|4, 4].$$

$$10. [1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

$$a) [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]; \mathfrak{B}_d^2[\text{beide } 8].$$

$$b) [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]; \mathfrak{B}_d^4[\text{beide } 8].$$

$$c) [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]; \mathfrak{B}_d^6[\text{beide } 8].$$

$$d) [00\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]; \mathfrak{B}_d^7[\text{beide } 8].$$

$$e) [00\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]; \mathfrak{B}_d^8[\text{beide } 8].$$

$$f) \text{Dig.SA}[100]_{\frac{1}{2}}^0, \mathfrak{B}_d^9[32|46; 8]; \text{Dig.SA}[400]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^9[32|46; 8].$$

$$g) GS(100)_0, \mathfrak{B}_d^{10}[32|46, 46|8, 8, 8, 8]; \text{Dig.SA}[400]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^{10}[32|46; 8]$$

$$\text{Dig.SA}[100]_{\frac{1}{2}}^0, \mathfrak{B}_d^{10}[32|46; 8].$$

$$h) [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]; \mathfrak{B}_d^{11}[\text{beide } 8].$$

$$11. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$$

$$a) G[004]_{\frac{1}{2}}^0, [004]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^1[8|4, 4].$$

$$b) G[004]_{\frac{1}{2}}^0, \mathfrak{B}_d^3[8].$$

$$12. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$$

$$a) G[004]_{\frac{1}{2}}^0, [004]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^2[8|4, 4].$$

$$b) G[004]_{\frac{1}{2}}^0, \mathfrak{B}_d^4[8].$$

$$13. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

$$a) [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], \mathfrak{B}_d^1[8].$$

$$b) [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], \mathfrak{B}_d^2[8].$$

$$14. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i(h+k)}]$$

$$a) [\frac{1}{2}00], [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathfrak{B}_d^3[8].$$

$$b) G[004]_{\frac{1}{2}}^0, \mathfrak{B}_d^5[46|8, 8].$$

$$c) G[004]_{\frac{1}{2}}^0, \mathfrak{B}_d^7[46|8, 8].$$

$$45. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i(h+k)}]$$

$$a) \llbracket 1 \ 0 \ 1 \rrbracket, \llbracket 1 \ 0 \ 1 \rrbracket, \mathfrak{B}_d^4[8].$$

$$b) G[0 \ 0 \ 1]_{\frac{1}{2}0}, \mathfrak{B}_d^6[4 \ 6 \mid 8, 8].$$

$$c) G[0 \ 0 \ 1]_{\frac{1}{2}0}, \mathfrak{B}_d^8[4 \ 6 \mid 8, 8].$$

$$46. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$$

$$a) \llbracket 1 \ 0 \ 0 \rrbracket, \llbracket 1 \ 0 \ 1 \rrbracket, \mathfrak{B}_d^4[8].$$

$$b) G[0 \ 0 \ 1]_{\frac{1}{2}0}, \mathfrak{B}_d^{11}[4 \ 6 \mid 8, 8].$$

$$47. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$$

$$a) \llbracket 1 \ 0 \ 1 \rrbracket, \llbracket 1 \ 0 \ 1 \rrbracket, \mathfrak{B}_d^3[8].$$

$$48. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

$$a) \llbracket 1 \ 0 \ 1 \rrbracket, \mathfrak{B}_d^5[4 \ 6].$$

$$b) \llbracket 1 \ 0 \ 1 \rrbracket, \mathfrak{B}_d^6[4 \ 6].$$

$$c) \llbracket 1 \ 0 \ 1 \rrbracket, \mathfrak{B}_d^7[4 \ 6].$$

$$d) \llbracket 1 \ 0 \ 0 \rrbracket, \mathfrak{B}_d^8[4 \ 6].$$

$$e) \llbracket 1 \ 0 \ 1 \rrbracket, \mathfrak{B}_d^{11}[4 \ 6].$$

$$f) \llbracket 1 \ 0 \ 1 \rrbracket, \mathfrak{B}_d^{12}[4 \ 6].$$

$$49. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i(k+l)}]$$

$$a) Dig.SA[0 \ 0 \ 1]_{\frac{1}{2}0}, \mathfrak{B}_d^9[3 \ 2 \mid 4 \ 6, 4 \ 6].$$

$$b) Dig.SA[0 \ 0 \ 1]_{\frac{1}{2}0}, \mathfrak{B}_d^{10}[3 \ 2 \mid 4 \ 6, 4 \ 6].$$

$$50. [1 + e^{\pi i(h+k)}] \left\{ \left[1 + e^{\pm \frac{\pi i}{2}(h+k)} \right]; \left[1 + e^{\pm \frac{\pi i}{2}(h-k)} \right] \right\}$$

$$a) E(1 \ 1 \ 0)_{\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^5[4 \ 6 \mid 8 \mid 8, 8].$$

$$b) GS(1 \ 1 \ 0)_{\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^7[4 \ 6 \mid - \mid 8, 8].$$

1

$$24. [1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i(k+l)}] \left\{ \left[1 + e^{\pm \frac{\pi i}{2}(h+k)} \right]; \left[1 + e^{\pm \frac{\pi i}{2}(h-k)} \right] \right\}$$

$$a) GS(1 \ 1 \ 0)_{\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^9[3 \ 2 \mid 4 \ 6 \mid 4 \ 6, 4 \ 6].$$

$$25. [1 + e^{\pi i(h+k)}] \left\{ \left[1 + e^{\pm \frac{\pi i}{2}(h+k) + \pi i l} \right]; \left[1 + e^{\pm \frac{\pi i}{2}(h-k) + \pi i l} \right] \right\}$$

$$a) E(1 \ 1 \ 0)_{\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^6[4 \ 6 \mid - \mid 8, 8].$$

$$b) GS(1 \ 1 \ 0)_{\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^8[4 \ 6 \mid - \mid 8, 8].$$

$$26. [1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i(k+l)}] \left\{ \left[1 + e^{\pm \frac{\pi i}{2}(h+k) + \pi i l} \right]; \left[1 + e^{\pm \frac{\pi i}{2}(h-k) + \pi i l} \right] \right\}$$

$$a) GS(1 \ 1 \ 0)_{\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^{10}[3 \ 2 \mid - \mid 4 \ 6, 4 \ 6].$$

$$24. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right]$$

$$a) G[400]^{0\frac{1}{2}}, [400]^{1\frac{1}{2}}, [400]^{0\frac{3}{2}}, [400]^{1\frac{3}{2}}, \mathfrak{B}_d^1[8 | 4; 2].$$

$$b) G[400]^{0\frac{1}{2}}, [400]^{1\frac{1}{2}}, [400]^{0\frac{3}{2}}, [400]^{1\frac{3}{2}}, \mathfrak{B}_d^2[8 | 4, 4].$$

$$25. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

$$a) [\bar{0}0\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]; \mathfrak{B}_d^2[4].$$

$$26. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i (h+k)}]$$

$$a) [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}0\frac{3}{2}], \mathfrak{B}_d^1[4].$$

$$b) [\bar{0}0\frac{1}{2}], [\bar{0}0\frac{3}{2}], \mathfrak{B}_d^3[4].$$

$$c) G[400]^{0\frac{1}{2}}, [400]^{0\frac{3}{2}}, \mathfrak{B}_d^5[46 | 4, 4].$$

$$d) G[400]^{0\frac{1}{2}}, [400]^{0\frac{3}{2}}, \mathfrak{B}_d^6[46 | 8, 8].$$

$$e) G[400]^{1\frac{1}{2}}, [400]^{1\frac{3}{2}}, \mathfrak{B}_d^7[46 | 8].$$

$$f) G[400]^{1\frac{1}{2}}, [400]^{1\frac{3}{2}}, \mathfrak{B}_d^8[46 | 8].$$

$$27. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$$

$$a) [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [\bar{0}0\frac{1}{2}], \mathfrak{B}_d^2[4].$$

$$b) [\bar{0}0\frac{1}{2}], [\bar{0}0\frac{3}{2}], \mathfrak{B}_d^4[4].$$

$$c) G[400]^{0\frac{1}{2}}, [400]^{0\frac{3}{2}}, \mathfrak{B}_d^{11}[46 | 8; 4].$$

$$d) G[400]^{1\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^{12}[46].$$

$$28. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}]$$

$$a) [\bar{0}0\frac{1}{2}], [\bar{0}0\frac{3}{2}]; [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{2}]; \mathfrak{B}_d^7[\text{beide } 8].$$

$$29. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

$$a) [\bar{0}0\frac{1}{2}]; [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathfrak{B}_d^6[\text{beide } 8].$$

$$b) [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathfrak{B}_d^{11}[8].$$

$$30. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i (h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i (k+l)}]$$

$$a) [\bar{0}0\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]; [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{3}{2}], \mathfrak{B}_d^8[\text{beide } 8].$$

$$b) G[400]^{0\frac{1}{2}}; G[400]^{1\frac{1}{2}}; \mathfrak{B}_d^9[\text{beide } 32 | 8, 8].$$

$$c) G[400]^{0\frac{1}{2}}; G[400]^{1\frac{1}{2}}; \mathfrak{B}_d^{10}[\text{beide } 32 | 46].$$

$$31. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

$$a) [\bar{0}0\frac{1}{2}]; [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]; \mathfrak{B}_d^{10}[\text{beide } 46].$$

$$b) [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0], \mathfrak{B}_d^{12}[46].$$

$$32. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$$

a) $[\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}], [\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{4}], [\frac{1}{4} 0 \frac{3}{4}], [\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{3}{4}], \mathfrak{B}_d^1[8].$

$$33. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$$

a) $[\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}], [\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{4}], [\frac{1}{4} 0 \frac{3}{4}], [\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{3}{4}], \mathfrak{B}_d^2[8].$

$$34. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$$

a) $[\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}], [\frac{1}{4} 0 \frac{3}{4}], \mathfrak{B}_d^5[4 \ 6].$
b) $[\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}], [\frac{1}{4} 0 \frac{3}{4}], \mathfrak{B}_d^7[4 \ 6].$

$$35. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$$

a) $[\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}], [\frac{1}{4} 0 \frac{3}{4}], \mathfrak{B}_d^6[4 \ 6].$
b) $[\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}], [\frac{1}{4} 0 \frac{3}{4}], \mathfrak{B}_d^8[4 \ 6].$

$$36. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i 2h}] \cdot \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$$

a) $[\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}], [\frac{1}{4} 0 \frac{3}{4}], \mathfrak{B}_d^{11}[4 \ 6].$
b) $[\frac{1}{4} 0 0], [\frac{1}{4} \frac{1}{2} 0], \mathfrak{B}_d^{12}[4 \ 6].$

$$37. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i(h+l)}] \cdot [1 + e^{\pi i(k+l)}] \cdot \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$$

a) $[\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}], \mathfrak{B}_d^9[3 \ 2].$
b) $[\frac{1}{4} 0 \frac{1}{4}], \mathfrak{B}_d^{10}[3 \ 2].$

$$38. \left[1 + e^{\pi i \left(h + \frac{l}{2} \right)} \right]; \left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2} \right)} \right]$$

a) $G[1 \ 0 \ 0] \frac{1}{4} \frac{1}{4}, [1 \ 0 \ 0] \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \mathfrak{B}_d^1[8 \mid 4, 4].$
b) $G[1 \ 0 \ 0] \frac{1}{4} \frac{1}{4}, [1 \ 0 \ 0] \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \mathfrak{B}_d^2[8].$
c) $G[1 \ 0 \ 0] \frac{1}{4} \frac{1}{4}, [1 \ 0 \ 0] \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \mathfrak{B}_d^3[8 \mid 4, 4].$
d) $G[1 \ 0 \ 0] \frac{1}{4} \frac{1}{4}, [1 \ 0 \ 0] \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \mathfrak{B}_d^4[8].$

$$39. \left[1 + e^{\pi i \left(h + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot [1 + e^{\pi i(h+k)}]$$

a) $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}], [\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}], [\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}], [\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}], \mathfrak{B}_d^1[4].$
b) $[\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}], [\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}], [\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}], [\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}], \mathfrak{B}_d^3[4].$
c) $G[1 \ 0 \ 0] \frac{1}{4} \frac{1}{4}, [1 \ 0 \ 0] \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \mathfrak{B}_d^5[16 \mid 4, 4].$
d) $G[1 \ 0 \ 0] \frac{1}{4} \frac{1}{4}, [1 \ 0 \ 0] \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \mathfrak{B}_d^6[16 \mid 8].$
e) $G[1 \ 0 \ 0]^0 \frac{1}{4}, [1 \ 0 \ 0]^0 \frac{3}{4}, \mathfrak{B}_d^7[16 \mid 8].$
f) $G[1 \ 0 \ 0]^0 \frac{1}{4}, [1 \ 0 \ 0]^0 \frac{3}{4}, \mathfrak{B}_d^8[16 \mid 8].$

$$40. \left[1 + e^{\pi i \left(h + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$$

$$a) G[400]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^{11}[46 | 8, 8]$$

$$b) E(400)_0, \mathfrak{B}_d^{12}[46 | 8 | 8, 8; 4, 4]; G[400]^{00}, [400]_{\frac{1}{2}}^0, \mathfrak{B}_d^{12}[46 | 8; 4, 4].$$

$$41. \left[1 + e^{\pi i \left(h + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

$$a) [\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{8}], [\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{8}], \mathfrak{B}_d^2[8].$$

$$b) [\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{8}], [\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{8}], \mathfrak{B}_d^4[8].$$

$$c) [\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{8}], [\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{8}], \mathfrak{B}_d^6[8].$$

$$d) [\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{8}], [\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{8}], \mathfrak{B}_d^{11}[8].$$

$$e) G[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathfrak{B}_d^{12}[46 | 8, 8]; [\frac{00}{4}], \mathfrak{B}_d^{12}[8].$$

$$42. \left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2} \right)} \right]$$

$$a) G[400]^{0\frac{3}{2}}, [400]^{0\frac{3}{2}}, [400]^{0\frac{5}{2}}, [400]^{0\frac{7}{2}}, \mathfrak{B}_d^3[8 | 4, 2].$$

$$b) G[400]^{0\frac{1}{2}}, [400]^{0\frac{3}{2}}, [400]^{0\frac{5}{2}}, [400]^{0\frac{7}{2}}, \mathfrak{B}_d^4[8 | 4, 4].$$

$$43. \left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

$$a) [\frac{1}{2} 0 \frac{1}{8}], [\frac{0}{2} \frac{1}{8}], \mathfrak{B}_d^4[4].$$

$$44. \left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2} \right)} \right] \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$$

$$a) [\frac{1}{4} 0 \frac{1}{8}], [\frac{1}{4} 0 \frac{3}{8}], [\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{8}], [\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{3}{8}], \mathfrak{B}_d^3[8].$$

$$45. \left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2} \right)} \right] \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$$

$$a) [\frac{1}{4} 0 \frac{1}{8}], [\frac{1}{4} 0 \frac{3}{8}], [\frac{1}{4} 0 \frac{5}{8}], [\frac{1}{4} 0 \frac{7}{8}], \mathfrak{B}_d^4[8].$$

$$46. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} (k+l)} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$$

$$a) G[004]_{\frac{1}{2}}^0, \mathfrak{B}_d^{12}[46 | 8, 8].$$

$$47. \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} (k+l)} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

$$a) [\frac{1}{4} 0 \frac{3}{8}], \mathfrak{B}_d^{12}[46].$$

$$48. \left\{ [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} l} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$$

$$a) [\frac{00}{4}], [\frac{00}{8}], \mathfrak{B}_d^{12}[8].$$

Klasse D_4 .

Punktzähligkeiten und Symmetriebedingung.

Bezugsort	3 $F\bar{G}$	2 $F\bar{G}$	1 $F\bar{G}$	0 $F\bar{G}$		
dreidimensional	C_1	—	C_2	C_4	V	D_4
	$8n$	—	$4n$	$2n$	$2n$	$1n$
eindimensional			C_1	C_2	C_2	C_4
			$8n$	$4n$	$4n$	$2n$

 $(n \text{ bedeutet die Primitivität}).$ **I. Auswahlregeln zur Charakterisierung der Translationsgruppe:** $[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$. Integral nach $[[mnp]]$ und integral nach (hkl) gültig:

$\mathfrak{D}_4^9 \text{ und } \mathfrak{D}_4^{10}.$

Indessen auch die Fälle III, 5.

II. Auswahlregeln zur Charakterisierung des Raumsystems:a) Gültig in der für D_4 leitenden Ebenenserie (004):1. $[1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[[mnp]]$:

$\mathfrak{D}_4^5 [8 | - | 4, 4, 4, 4, 4, 4, 4, 4 | 2, 2, 2, 2, 2, 2].$

$\mathfrak{D}_4^6 [8 | - | 4, 4, 4, 4 | 2, 2].$

Zudem I, \mathfrak{D}_4^9 und III, 4 a, b; 3 a, b; 5 a, b.2. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[[mnp]]$:

$\mathfrak{D}_4^3 \text{ und } \mathfrak{D}_4^7 [8 | - | 4, 4, 4];$

$\mathfrak{D}_4^4 \text{ und } \mathfrak{D}_4^8 [8 | - | 4].$

$\mathfrak{D}_4^{10} [16 | - | 8, 8, 8, 8 | 4, 4].$

Weiterhin, wenn die Fälle: III, 48 e, f; 29 e, f; 32 e, f (als Spezialfälle von II a) 4. für spezielle Komplexe) oder III, 24 c, 30 c (Spezialfälle von nach (hkl) integralen Regeln für (004).

b) Gültig in der für D_4 leitenden Ebenenserie (400): $[1 + e^{\pi i h}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$\mathfrak{D}_4^2 [8 | - | 4, 4, 4; 2 | 2, 2];$

$\mathfrak{D}_4^1 [8 | - | 4];$

$\mathfrak{D}_4^3 [8 | - | 4, 4, 4, 4 | 2, 2].$

Indessen auch für die beiden, unter I erwähnten Raumsysteme, und weiterhin im Falle von: III, 4 a, c, e; 5 a, c, e.

c) Gültig in der für D_4 leitenden Ebenenserie (440):

Bei der üblichen Wahl des Nullpunktes und der Einheitsvektoren in den Raumgruppen \mathfrak{D}_4^i bestehen keine, nach $[[mnp]]$ integrale Auswahlregeln für die Ebenenserie (440). Irgendwelche, in dieser Serie beobachtete Selektion geht daher auf den speziellen Charakter der Gitterkomplexe zurück und ergibt sich ohne weiteres durch Spezialisierung der unter III zusammengestellten, nach (hkl) integral geltenden Regeln.

III. Auswahlregeln bei speziellem Charakter der Gitterkomplexe:¹⁾Integral nach (hkl) gelten:1. $[1 + e^{\pi i l}]$

- a) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{1\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^1[8 | 4; 2]; G[110]^{0\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^1[8 | 2, 2].$
- b) $G[110]^{0\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^2[8 | 4].$
- c) $G[100]^{00}, [100]^{1\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_4^3[8 | 4, 4]; G[110]^{0\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^3[8 | 4, 4].$
- d) $G[110]^{0\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^4[8 | 4, 4].$
- e) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^5[8 | 4; 2]; G[110]^{00}, \mathcal{D}_4^5[8 | 2, 2];$
Tetr. SAI $[001]_{00}, [001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^5[4 | 2, 2].$
- f) $G[110]^{0\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^6[8 | 4]; \textit{Tetr. SAI} [001]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_4^6[4].$

2. $\{[1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}]\}$

- a) $G[100]^{1\frac{1}{2}0}, [100]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^1[8 | 4, 4, 4].$
- b) *Dig. SA* $[100]^{1\frac{1}{2}0}, [100]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^2[8 | 4].$
- c) $G[100]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^3[8].$
- d) *Dig. SA* $[100]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [100]^{1\frac{1}{2}\frac{7}{8}}, \mathcal{D}_4^4[8].$
- e) $G[100]^{1\frac{1}{2}0}, [100]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^5[8 | 4, 4].$
- f) *Dig. SA* $[100]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [100]^{1\frac{1}{2}\frac{3}{4}}, \mathcal{D}_4^6[8].$

3. $\{[1 + e^{\pi i(h+l)}]; [1 + e^{\pi i(k+l)}]\}$

- a) $G[100]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^1[8].$
- b) $G[100]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^2[8].$
- c) $G[100]^{1\frac{1}{2}0}, [100]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^3[8 | 4, 4].$
- d) $G[100]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^4[8].$
- e) $G[100]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^5[8 | 4, 4].$
- f) $G[100]^{1\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_4^6[8 | 4, 4].$

4. $[1 + e^{\pi i(h+k)}]$

- a) *Dig. SA* $[110]^{1\frac{1}{2}0}, [110]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^1[8 | 4; 2]; \textit{Dig. DA} [001]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_4^1[4 | 2, 2]$
- b) $G[100]^{00}, [100]^{0\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^2[8 | 2; 2]; \textit{Dig. SA} [110]^{1\frac{1}{2}0}, [110]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^2[8 | 4; 2];$
Dig. DA $[001]_{00}, \mathcal{D}_4^2[4 | 2, 2].$
- c) *Dig. SA* $[110]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^3[8].$
- d) $G[100]^{0\frac{2}{3}}, \mathcal{D}_4^4[8]; \textit{Dig. SA} [110]^{1\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_4^4[8 | 4, 4].$
- e) *Dig. SA* $[110]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [110]^{1\frac{1}{2}\frac{3}{4}}, \mathcal{D}_4^5[8 | 4, 4].$
- f) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{0\frac{2}{3}}, \mathcal{D}_4^6[8 | 4, 4]; \textit{Dig. SA} [110]^{1\frac{1}{2}0}, [110]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^6[8 | 4, 4].$

5. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$

- a) $G[110]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^1[8 | 4].$
- b) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{0\frac{2}{3}}, \mathcal{D}_4^2[8 | 4; 2]; G[110]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^2[8 | 2, 2].$
- c) $G[110]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^3[8 | 4, 4].$
- d) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^4[8]; G[110]^{1\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^4[8].$

¹⁾ Alle unter \mathcal{D}_4^3 bzw. \mathcal{D}_4^4 erwähnten Auslöschungsgesetze gelten in gleicher Weise auch für die Raumsysteme \mathcal{D}_4^7 bzw. \mathcal{D}_4^8 .

- e) $G[410]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}0$, $\mathcal{D}_4^5[8|2, 2]$; *Dig. DA* $[004]_{\frac{1}{2}}0$, $\mathcal{D}_4^5[4|2, 2]$.
 f) $G[400]^{00}$, $[400]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}0$, $\mathcal{D}_4^6[8|4, 2]$; $G[410]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}1$, $\mathcal{D}_4^6[8|4]$;
Dig. DA $[004]_{00}$, $\mathcal{D}_4^6[4|2, 2]$.
6. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}]$
 a) $[004]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}1$, $\mathcal{D}_4^1[8|4, 4]$.
 b) $[004]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}1$, $\mathcal{D}_4^2[8|4, 4]$.
7. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^1[4]$.
 b) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^2[4]$.
 c) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^5[4]$.
 d) $[\frac{1}{2} 0 0]$; $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$; $[00\frac{1}{2}]$; $\mathcal{D}_4^6[4]$.
 e) $G[400]^{0\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_4^9[16|4, 4]$; *Dig. SA* $[410]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}0$, $\mathcal{D}_4^9[16|8, 4]$;
Dig. SA $[410]^{0\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_4^9[16|8, 4]$; *Dig. DA* $[004]_{\frac{1}{2}}0$, $\mathcal{D}_4^9[8|4, 4]$.
 f) $G[400]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}2$, $\mathcal{D}_4^{10}[16|8, 8]$; *Dig. SA* $[410]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}0$, $[470]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}0$, $\mathcal{D}_4^{10}[16|8, 8]$.
8. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}] \{ [1 + e^{\pi i h}] ; [1 + e^{\pi i k}] \}$
 a) *Dig. SA* $[400]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}1$, $\mathcal{D}_4^9[16|8]$; $G[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}0$, $\mathcal{D}_4^9[16|8, 8, 8]$.
 b) *Dig. SA* $[400]^{0\frac{1}{2}}$, $[400]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}2$, $\mathcal{D}_4^{10}[16|8, 8, 8, 8]$; $G[400]^{0\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_4^{10}[16|8, 8]$.
9. $[1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i(k+l)}]$
 a) $G[004]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}1$, $\mathcal{D}_4^5[8|4, 4]$.
 b) $G[004]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}1$, $\mathcal{D}_4^6[8|4, 4]$.
10. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^1[8]$.
 b) $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^2[8]$.
 c) $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$, $\mathcal{D}_4^5[8]$.
 d) $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^6[8]$.
 e) *Dig. SA* $[004]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}1$, $\mathcal{D}_4^9[16|8, 8]$.
11. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} \cdot [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$
 a) $G[004]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}0$, $[004]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}1$, $\mathcal{D}_4^1[8|4, 4]$.
 b) $G[004]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}0$, $\mathcal{D}_4^2[8]$.
12. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] \pm e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$
 a) $G[004]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}0$, $[004]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}1$, $\mathcal{D}_4^5[8|4, 4]$.
 b) $G[004]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}0$, $\mathcal{D}_4^6[8]$.
13. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^1[8]$.
 b) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^2[8]$.

14. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} [1 + e^{\pi i(h+k)}]$
 a) $[\frac{1}{4} 0 0]$, $[\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^2[8]$.
15. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] \pm e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} [1 + e^{\pi i(h+k)}]$
 a) $[\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{4} 0 \frac{3}{2}]$, $\mathcal{D}_4^6[8]$.
16. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} \cdot [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) $[\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{4} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^2[8]$.
 b) $[\frac{1}{4} 0 0]$, $[\frac{1}{4} \frac{1}{2} 0]$, $\mathcal{D}_4^6[8]$.
 c) $G[004]_{\frac{1}{4}0}$, $\mathcal{D}_4^9[16 | 8, 8]$.
17. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^9[16]$.
18. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l} \right]$
 a) $G[400]_0^0 \frac{1}{2}$, $[400]_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^0 \frac{1}{2}$, $[400]_0^0 \frac{3}{2}$, $[410]_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^1 \frac{1}{2}$, $\mathcal{D}_4^1[8 | 4; 2]$; $G[410]_0^0 \frac{1}{2}$, $[410]_0^0 \frac{3}{2}$, $\mathcal{D}_4^1[8 | 2, 2]$.
 b) $G[410]_0^0 \frac{1}{2}$, $[410]_0^0 \frac{3}{2}$, $\mathcal{D}_4^2[8 | 4]$.
 c) $G[400]_0^0 \frac{1}{2}$, $[400]_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^0 \frac{1}{2}$, $\mathcal{D}_4^3[8 | 4]$; $G[410]_0^0$, $\mathcal{D}_4^3[8 | 4, 4]$.
 d) $G[410]_0^0 \frac{1}{2}$, $\mathcal{D}_4^4[8]$.
 e) $G[400]_0^0 \frac{1}{2}$, $[400]_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^0 \frac{1}{2}$, $[400]_0^0 \frac{3}{2}$, $[400]_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^1 \frac{1}{2}$, $\mathcal{D}_4^5[8 | 4, 4]$; $G[410]_0^0 \frac{1}{2}$, $[410]_0^0 \frac{3}{2}$, $\mathcal{D}_4^5[8 | 4, 4]$.
 f) $G[410]_0^0 \frac{1}{2}$, $[410]_0^0 \frac{3}{2}$, $\mathcal{D}_4^6[8 | 4]$.
19. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) *Tetr. SA II* $[004]_{00}$, $[004]_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_4^3[8 | 4, 4]$.
 b) *Tetr. SA II* $[004]_{\frac{1}{2}0}$, $\mathcal{D}_4^4[8]$.
 c) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^5[4]$.
20. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i(h+k)}]$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}]$, $\mathcal{D}_4^1[4]$.
 b) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}]$, $\mathcal{D}_4^2[4]$.
21. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}]$, $\mathcal{D}_4^3[4]$.
 b) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^6[4]$.
 c) $G[400]_0^0 \frac{1}{2}$, $[400]_0^0 \frac{3}{2}$, $\mathcal{D}_4^9[16 | 8; 4]$; $G[410]_0^0 \frac{1}{2}$, $\mathcal{D}_4^9[16 | 4, 4]$;
 $G[410]_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^1 \frac{1}{2}$, $\mathcal{D}_4^9[16 | 8]$.
 d) $G[400]_{\frac{1}{2}0}^1 \frac{1}{2}$, $\mathcal{D}_4^{10}[16 | 8, 8]$; $G[410]_0^0 \frac{1}{2}$, $[410]_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^1 \frac{1}{2}$, $\mathcal{D}_4^{10}[16 | 8, 8]$.

22. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}]$
 a) $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}]$, \mathcal{D}_4^1 .
 b) $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}]$, \mathcal{D}_4^2 .
23. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^3[8]$.
 b) $[[00 \frac{1}{2}]]$; $[\frac{1}{2} 00]$; $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$; \mathcal{D}_4^4 [alle 8].
 c) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^5[8]$.
 d) *Tetr. SA III* $[004]_{\frac{1}{4} \frac{1}{4}}$, $[004]_{\frac{1}{4} \frac{3}{4}}$, $\mathcal{D}_4^{10}[46 | 8, 8]$.
24. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i(k+l)}]$
 a) $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^5[8]$.
 b) $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}]$, $\mathcal{D}_4^6[8]$.
25. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^9[46]$.
26. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \cdot \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}]$, $\mathcal{D}_4^1[8]$.
27. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \cdot \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + \frac{\pi i}{l} e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}]$, $\mathcal{D}_4^5[8]$.
28. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \cdot \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$, $\mathcal{D}_4^9[46]$.
 b) $[\frac{1}{2} 0 0]$, $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$, $\mathcal{D}_4^{10}[46]$.
29. $\left[1 + e^{\pi i(h + \frac{l}{2})}\right]; \left[1 + e^{\pi i(k + \frac{l}{2})}\right]$
 a) $G[400]_{\frac{1}{4} \frac{1}{4}}$, $[400]_{\frac{1}{4} \frac{3}{4}}$, $\mathcal{D}_4^1[8]$.
 b) $G[400]_{\frac{1}{4} \frac{1}{4}}$, $[400]_{\frac{1}{4} \frac{3}{4}}$, $\mathcal{D}_4^2[8]$.
 c) $G[400]_{\frac{1}{4} \frac{1}{4}}$, $[400]_{\frac{1}{4} \frac{3}{4}}$, $\mathcal{D}_4^3[8 | 4]$.
 d) $G[400]_{\frac{1}{4} 0}$, $[400]_{\frac{1}{4} \frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_4^4[8 | 4]$.
 e) $G[400]_{\frac{1}{4} \frac{1}{4}}$, $[400]_{\frac{1}{4} \frac{3}{4}}$, $\mathcal{D}_4^5[8]$.
 f) $G[400]_{\frac{1}{4} \frac{1}{4}}$, $[400]_{\frac{1}{4} \frac{3}{4}}$, $\mathcal{D}_4^{10}[8]$.

$$30. \left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$$

$$a) G[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^3[8|4,4].$$

$$b) G[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^4[8|4,4].$$

$$c) G[100]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^9[46].$$

$$d) G[100]^{00}, [100]^{0\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^{10}[46|8;4]; \text{Dig. } DA[004]_{00}, \mathcal{D}_4^{10}[8|4,4].$$

$$31. \left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

$$a) [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], \mathcal{D}_4^3[8].$$

$$b) [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], \mathcal{D}_4^4[8].$$

$$c) [\frac{1}{2}00], \mathcal{D}_4^{10}[8].$$

$$32. \left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2} \right)} \right]$$

$$a) G[110]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [110]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^1[8|4].$$

$$b) G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [100]^{0\frac{3}{2}}, [100]_{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_4^2[8|4;2]; \\ G[110]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [110]_{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_4^2[8|2,2].$$

$$c) G[110]_{\frac{1}{2}^0}, \mathcal{D}_4^3[8|4,4].$$

$$d) G[100]^{00}, [100]_{\frac{1}{2}^0}, \mathcal{D}_4^4[8|4]; G[110]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^4[8].$$

$$e) G[100]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [110]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^5[8|4,4].$$

$$f) G[110]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [110]_{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_4^6[8|4]; G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{0\frac{3}{2}}, [100]^{0\frac{5}{2}}, [100]^{0\frac{7}{2}}; \\ \mathcal{D}_4^6[8|4,4].$$

$$33. \left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

$$a) \text{Dig. } SA[004]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_4^3[8|4,4].$$

$$b) \text{Dig. } SA[004]_{00}, \mathcal{D}_4^4[8|4,4].$$

$$c) [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}0\frac{3}{2}], \mathcal{D}_4^6[4].$$

$$34. \left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot \left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\}$$

$$a) [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}0\frac{3}{2}], [\frac{1}{2}0\frac{5}{2}], [\frac{1}{2}0\frac{7}{2}], \mathcal{D}_4^2[8].$$

$$b) [\frac{1}{2}00], [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0], \mathcal{D}_4^4[8].$$

$$c) [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], [\frac{1}{2}0\frac{3}{2}], [\frac{1}{2}0\frac{5}{2}], [\frac{1}{2}0\frac{7}{2}], \mathcal{D}_4^6[8].$$

$$35. \left\{ [1 + e^{\pi i h}] + e^{-\frac{\pi i}{2}l} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$$

$$a) [\frac{1}{2}\frac{1}{2}0], [\frac{3}{2}\frac{3}{2}0], \mathcal{D}_4^3[8].$$

$$b) [00\frac{1}{2}], [00\frac{3}{2}], \mathcal{D}_4^{10}[8].$$

$$36. \left\{ [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}l} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2} \right)}]$$

$$a) [\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], [\frac{3}{2}\frac{3}{2}\frac{1}{2}], \mathcal{D}_4^4[8].$$

37. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{2} 0 0], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0], \mathcal{D}_4^3 [8]$.
38. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{5}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{7}{2}], \mathcal{D}_4^4 [8]$.
 b) $[001]_{\frac{1}{2} 0}, \mathcal{D}_4^{10} [16 | 8, 8]$.
39. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], \mathcal{D}_4^{10} [16]$.
40. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}} [1 + e^{\pi i(h+l)}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i(k+l)}] \right\}$
 a) $G[004]_{\frac{1}{2} 0}, [004]_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}, \mathcal{D}_4^3 [8 | 4, 4]$.
 b) $G[004]_{\frac{1}{2} 0}, \mathcal{D}_4^4 [8]$.
41. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i(h+l)}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i(k+l)}] \right\} \cdot \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right]$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}], \mathcal{D}_4^3 [8]$.

Klasse D_{4h} .

Punktzähligkeiten und Symmetrieebedingung.

Bezugsort	$3FG$		$2FG$		$1FG$		$0FG$									
	C_1	C_2	C_2	C_{2v}	C_4	C_{4v}	C_i	C_{2h}	V	V_h	S_4	V_d	C_{4h}	D_4	D_{4h}	
dreidimensional	$16n$	$8n$	$8n$	$4n$	$4n$	$2n$	$8n$	$4n$	$4n$	$2n$	$4n$	$2n$	$2n$	$2n$	$4n$	
	C_1	C_2	C_2	C_{2v}	C_4	C_i	C_2	C_{2h}	V	V_h	C_4	S_4	V_d	C_{4h}	C_{4v}	D_4
zweidimensional	$16n$	$8n$	$8n$	$4n$	$4n$	$8n$	$8n$	$4n$	$4n$	$2n$	$4n$	$4n$	$2n$	$2n$	$2n$	$2n$
		C_1	C_2	C_2	C_i	C_2	C_{2v}	V	C_4	S						
eindimensional		$16n$	$8n$	$8n$	$8n$	$8n$	$8n$	$4n$	$4n$	$4n$	$4n$					

I. Auswahlregeln zur Charakterisierung der Translationsgruppe:

$[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$. Integral nach $[mnp]$ und integral nach (hkl) gültig:

$$\mathcal{D}_{4h}^{17} - \mathcal{D}_{4h}^{20}.$$

Zudem die Fälle: III, 5.

II. Auswahlregeln zur Charakterisierung des Raumsystems:

a) Gültig in der für D_{4h} leitenden Zone $[004]$:

1. $[1 + e^{\pi i(h+k)}]$. Integral nach $[mnp]$ gültig:

$$\mathcal{D}_{4h}^3 [16 | 8, 8, 8; 4; 4 | 4, 4; 2, 2; 2, 2];$$

$$\mathcal{D}_{4h}^4 [16 | - | 8, 8, 8, 8; 4 | 8; 4; 4; 2, 2];$$

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{4h}^7 [46 | 8, 8 | 8, 8; 4; 2 | 4, 4; 2, 2]; \\ \mathcal{D}_{4h}^8 [46 | - | 8, 8; 4 | 8; 4; 4]; \\ \mathcal{D}_{4h}^{11} [46 | - | 8, 8, 8, 8 | 8; 4, 4, 4; 4]; \\ \mathcal{D}_{4h}^{12} [46 | 8 | 8, 8, 8, 8; 4 | 4, 4; 4, 4; 2, 2]; \\ \mathcal{D}_{4h}^{15} [46 | 8 | 8; 4, 4 | 8; 2, 2]; \\ \mathcal{D}_{4h}^{16} [46 | 8 | 8, 8; 4 | 4, 4; 4; 4]. \end{aligned}$$

Zudem für die Raumsysteme, die unter I erwähnt wurden (soweit sie nicht unter IIa) 2. fallen), und im Falle von III, 4 a, d, g, j, k; 5 a, d, g, j, k.

2. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}]$. Integral nach $[[mnp]]$:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{4h}^{19} [32 | 46 | 46, 46; 8 | 8, 8; 4, 4]; \\ \mathcal{D}_{4h}^{20} [32 | - | 46, 46, 46 | 46; 8; 8]. \end{aligned}$$

Weiterhin: III, 2 b, d, f, h; 3 b, d, f, h (Spezialfälle der Regeln IIa) 4. für spezielle Gitterkomplexe).

III, 6 a, c; 9 i, j; 10 c, e; 11 b, f, i, m (Spezialfälle nach (hkl) integral haltender Regeln für $[004]$).

b) Gültig in der für D_{4h} leitenden Zone $[400]$:

4. $[1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{4h}^2 [46 | 8 | 8, 8, 8, 8; 4, 4 | 4; 4; 2, 2; 2, 2]; \\ \mathcal{D}_{4h}^8 [46 | - | 8, 8; 4 | 8; 4; 4]; \\ \mathcal{D}_{4h}^{10} [46 | 8 | 8, 8 | 8, 8; 4, 4, 4, 4 | 4; 4; 2, 2; 2, 2]; \\ \mathcal{D}_{4h}^{16} [46 | 8 | 8, 8, 8; 4 | 4; 4; 4, 4]. \end{aligned}$$

Zudem die Fälle III, 4 a, g, l.

2. $[1 + e^{\pi i k}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{4h}^3 [46 | 8 | 8, 8, 8; 4; 4 | 4, 4; 2, 2; 2, 2]; \\ \mathcal{D}_{4h}^5 [46 | 8, 8, 8 | 4, 4, 4; 4 | 2, 2; 2, 2]; \\ \mathcal{D}_{4h}^{11} [46 | - | 8, 8, 8, 8, 8 | 8; 4, 4, 4; 4]; \\ \mathcal{D}_{4h}^{13} [46 | 8 | 8, 8, 8 | 4; 4; 4, 4]. \end{aligned}$$

Indessen auch im Falle von III, 4 a, e, l.

3. $[1 + e^{\pi i (k+l)}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{4h}^4 [46 | - | 8, 8, 8, 8; 4 | 8; 4; 4; 2, 2]; \\ \mathcal{D}_{4h}^6 [46 | 8 | 8, 8; 4 | 4; 4; 2, 2]; \\ \mathcal{D}_{4h}^{12} [46 | 8 | 8, 8, 8, 8, 8; 4 | 4, 4; 4, 4; 2, 2]; \\ \mathcal{D}_{4h}^{14} [46 | 8, 8 | 8; 4, 4, 4 | 4; 4; 2, 2]. \end{aligned}$$

Dazu kommen die unter I erwähnten Raumsysteme (sofern sie nicht unter IIb) 4 fallen) und weiterhin III, 5 e, g, l.

4. $[1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{4h}^{18} [32 | 46, 46 | 46, 46; 8, 8; 8 | 8; 4; 4; 4]; \\ \mathcal{D}_{4h}^{20} [32 | - | 46, 46, 46 | 46; 8; 8]. \end{aligned}$$

Aber auch, wenn vorliegen: III, 4 c, d, e, i, j, k; 4 c, f, g, i, k, m; 5 a, b, f, h, j, m (Spezialfälle der Regeln IIb) 4.—3. für spezielle Gitterkomplexe).

III, 8 a, g, i, o, q; 11 i, o, s (Spezialfälle nach (hkl) integral geltender Regeln für $[400]$).

c) Gültig in der für D_{4h} leitenden Zone $[110]$:

1. $[1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\mathcal{D}_{4h}^2 [16 | 8, 8, 8, 8; 4, 4 | 4; 4; 2, 2; 2, 2];$$

$$\mathcal{D}_{4h}^4 [16 | - | 8, 8, 8, 8; 4 | 8; 4; 4; 2, 2];$$

$$\mathcal{D}_{4h}^6 [16 | 8 | 8, 8; 4 | 4; 4; 2, 2];$$

$$\mathcal{D}_{4h}^8 [16 | - | 8, 8; 4 | 8; 4; 4];$$

$$\mathcal{D}_{4h}^0 [16 | 8, 8, 8 | 8; 4, 4, 4, 4, 4, 4 | 2, 2, 2, 2; 2, 2];$$

$$\mathcal{D}_{4h}^{11} [16 | - | 8, 8, 8, 8 | 8; 4, 4, 4; 4];$$

$$\mathcal{D}_{4h}^{13} [16 | 8 | 8, 8, 8 | 4; 4; 4, 4];$$

$$\mathcal{D}_{4h}^{15} [16 | 8 | 8; 4, 4 | 8; 2, 2].$$

Ebenfalls, wenn eines der unter I vermerkten Raumsysteme vorliegt, insofern es nicht zu II c) gehört, und zudem im Falle von: III, 1a, d, h, k, m; 5b, e, i, k, m.

2. $\left[1 + e^{\pi i \left(h + \frac{l}{2}\right)}\right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$. Integral nach $[[mnp]]$ gültig:

$$\mathcal{D}_{4h}^{10} [32 | 16 | 16, 16; 8 | 8, 8; 4, 4];$$

$$\mathcal{D}_{4h}^{20} [32 | - | 16, 16, 16 | 16; 8; 8].$$

Zusatz: Zeigen die Reflexe der Zone hinsichtlich ihrer Auslöschungen ein anderes Verhalten, als es den Auswahl Faktoren von c) 1 und 2 entspricht, so ist direkt Tabelle III anzuwenden, da es sich dann um Auswahlregeln von nach (hkl) integraler Gültigkeit handeln muß. Dabei sind gegebenenfalls Auslöschungsgesetze von II c) mit solchen von III zu kombinieren.

III. Auswahlregeln bei speziellem Charakter der Gitterkomplexe:

1. $[1 + e^{\pi i l}]$

a) $E(001)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^1 [16 | 8, 8, 8 | 4; 2, 2]$.

b) $E(001)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^2 [16 | 8, 8, 8 | 4; 2, 2];$

$GS(100)_0$, $(100)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^3 [16 | 8; 8, 8; 4 | 4; 4; 2; 2];$

$GS(110)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^3 [16 | 8; 8; 4, 4 | 2, 2; 2, 2].$

c) $GS(110)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^4 [16 | 8 | 8; 8; 4; 4].$

d) $E(001)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^5 [16 | 8 | 4; 4].$

e) $E(001)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^6 [16 | 8 | 4; 4];$ $GS(110)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^6 [16 | 8; 8, 8 | 4; 4].$

f) $GS(100)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^8 [16 | 8; 4 | 4; 4];$ $GS(110)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^8 [16 | 4 | 8; 8].$

g) $E(001)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^9 [16 | 8, 8; 8 | 4; 2, 2];$

$GS(110)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^9 [16 | 8; 8; 4, 4 | 2, 2; 2, 2].$

h) $E(001)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^{10} [16 | 8; 8, 8 | 4; 2, 2];$

$GS(100)_0$, $(100)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{10} [16 | 8; 8, 8; 4 | 4; 4; 2; 2].$

i) $GS(110)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{11} [16 | 8 | 8; 8; 4; 4].$

j) $E(004)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{13}[46 | 8 | 4; 4]$; $GS(440)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{13}[46 | 8; 8, 8 | 4; 4]$.

k) $E(004)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{14}[46 | 8 | 4; 4]$.

l) $GS(440)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{15}[46 | 4 | 8; 8]$.

m) $GS(400)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^{16}[46 | 8; 4 | 4; 4]$.

2. $\{[1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}]\}$

a) $E(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^1[46 | 8, 8, 8, 8 | 4, 4, 4, 4, 4]$.

b) $GS(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^3[46 | 8 | 8, 8; 4, 4]$.

c) $GS(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^5[46 | 8, 8, 8 | 4, 4]$.

d) $E(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^7[46 | 8, 8 | 4, 4]$.

e) $E(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^9[46 | 8, 8, 8 | 8; 4, 4, 4, 4]$.

f) $GS(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{11}[46 | - | 8, 8, 8; 8]$.

g) $GS(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{13}[46 | 8 | 8]$.

h) $E(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{15}[46 | 8 | 8; 8]$.

3. $\{[1 + e^{\pi i(h+l)}]; [1 + e^{\pi i(k+l)}]\}$

a) $E(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^2[46 | 8 | 8, 8, 8]$.

b) $GS(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^4[46 | - | 8; 8, 8, 8]$.

c) $GS(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^6[46 | 8 | 8]$.

d) $E(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^8[46 | - | 8; 8]$.

e) $E(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{10}[46 | 8, 8 | 8, 8; 4, 4]$.

f) $GS(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{12}[46 | 8 | 8, 8; 4, 4]$.

g) $GS(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{14}[46 | 8, 8 | 4, 4]$.

h) $E(400)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{16}[46 | 8 | 4, 4]$.

4. $[1 + e^{\pi i(h+k)}]$

a) $GS(440)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^1[46 | 8, 8, 8; 4 | 4, 4; 2, 2]$.

b) $GS(004)_0$, $(004)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^3[46 | 8; 8, 8 | 4; 2; 2]$;

$E(400)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^3[46 | 8, 8; 4; 4 | 2, 2; 2, 2]$;

$GS(440)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^3[46 | 8; 8, 8; 4 | 4, 4; 2, 2]$.

c) $GS(004)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^4[46 | - | 8; 4; 4]$.

d) $E(400)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^5[46 | 8, 8; 4; 4 | 2, 2, 2, 2]$;

$GS(440)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^5[46 | 8, 8, 8; 4 | 4, 4; 2, 2]$.

e) $GS(004)_0$, $(004)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^7[46 | 8, 8; 8 | 4; 2; 2]$;

$GS(440)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^7[46 | 8; 8, 8; 4 | 4, 4; 2, 2]$.

f) $GS(004)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^8[46 | - | 8; 4; 4]$.

g) $GS(440)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{10}[46 | 8, 8; 8 | 4, 4; 4; 4]$.

h) $GS(004)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^{11}[46 | 8, 8 | 8; 4, 4]$; $E(400)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^{11}[46 | 8, 8, 8, 8 | 4, 4, 4; 4]$.

i) $GS(004)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{12}[46 | 8; 8, 8 | 4; 4, 4; 4]$;

$GS(440)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{12}[46 | 8; 8, 8, 8 | 4, 4; 4, 4]$.

- j) $E(100)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^{13}[46|8; 8, 8|4, 4; 4; 4]$.
 k) $GS(110)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{14}[46|8, 8; 8|4, 4; 4; 4]$.
 l) $GS(004)_{\frac{1}{4}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{15}[46|8|8; 4, 4]$.
 m) $GS(004)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^{16}[46|8; 8, 8|4, 4; 4; 4]$;
 $GS(110)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^{16}[46|8; 8, 8, 8|4; 4; 4, 4]$.

5. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}]$

- a) $GS(110)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^2[46|8; 8|8; 4; 4]$.
 b) $E(004)_{\frac{1}{4}}$, $\mathcal{D}_{4h}^3[46|8|4; 4]$.
 c) $E(004)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^4[16|8, 8, 8|4; 2, 2]$; $E(100)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^4[46|8, 8, 8; 4|4; 4; 2, 2]$;
 $GS(110)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^4[46|8; 4|8; 2, 2]$.
 d) $E(100)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^6[46|8; 8; 4|4; 4; 2, 2]$; $GS(110)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^6[46|8; 4|8; 2, 2]$.
 e) $E(004)_{\frac{1}{4}}$, $\mathcal{D}_{4h}^7[46|8, 8|4; 2, 2]$.
 f) $E(004)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^8[46|8|4; 4]$; $GS(110)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^8[46|8, 8|8; 4; 4]$.
 g) $GS(110)_{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^9[46|8; 4|8; 2, 2]$.
 h) $E(004)_{\frac{1}{4}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{11}[46|8|4; 4]$; $GS(110)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^{11}[46|8, 8|8; 4, 4]$.
 i) $E(004)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^{12}[46|8; 8, 8|4; 2, 2]$; $E(100)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^{12}[46|8, 8, 8; 4|4, 4; 2, 2]$.
 j) $GS(110)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^{13}[46|8; 8|8; 4; 4]$.
 k) $E(100)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^{14}[46|8; 8; 4|4; 4; 2, 2]$.
 l) $E(004)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^{15}[46|8; 8|4; 2, 2]$; $GS(110)_0$, $\mathcal{D}_{4h}^{15}[46|8; 4|8; 2, 2]$.
 m) $E(004)_{\frac{1}{4}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{16}[46|8|4; 4]$.

6. $[1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}]$

- a) $SG[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}$, $\mathcal{D}_{4h}^1[8|4, 4]$.
 b) $G[400]_{\frac{1}{2}}^0$, $[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^3[46|8; 4]$; $SG[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}$, $\mathcal{D}_{4h}^3[8|4, 4]$.
 c) $SG[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}$, $\mathcal{D}_{4h}^5[8|4, 4]$.
 d) $SG[004]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}$, $\mathcal{D}_{4h}^7[8|4, 4]$; $Dig. SA[100]_{\frac{1}{2}}^0$, $[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^7[46|8; 4]$.
 e) $G[100]_{\frac{1}{2}}^0$, $[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{11}[46|8; 8]$.
 f) $Dig. SA[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{15}[46|8; 8, 8]$.

7. $[1 + e^{\pi i l}] \{[1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}]\}$

- a) $G[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^1[46|8, 8, 8]$.
 b) $G[100]_{\frac{1}{2}}^0$, $\mathcal{D}_{4h}^2[46|8, 8, 8]$.
 c) $G[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^5[46|8]$.
 d) $Dig. SA[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^6[46|8]$.
 e) $G[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^9[46|8, 8; 8]$.
 f) $G[100]_{\frac{1}{2}}^0$, $\mathcal{D}_{4h}^{10}[46|8, 8, 8]$.
 g) $G[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{13}[46|8]$.
 h) $Dig. SA[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{14}[46|8]$.

8. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$

- a) $G[110]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^1[16|8;4]$.
- b) *Dig. DA* $[001]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^2[8|4;4]$; *Dig. SA* $[110]^{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^2[16|8;4]$.
- c) $G[100]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^3[16|4;4]$; $G[110]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^3[16|8;4]$.
- d) *Dig. DA* $[001]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^4[8|4;4]$; $G[100]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^4[16|4;4]$;
 $G[110]^{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^4[16|8;4]$; $G[110]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^4[16|8;4]$;
 $G[110]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^4[16|8;4]$.
- e) $G[100]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^5[16|4;4]$; $G[110]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^5[16|8;4]$.
- f) *Dig. DA* $[001]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^6[8|4;4]$; $G[100]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^6[16|4;4]$;
 $G[110]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^6[16|8;4]$.
- g) $G[110]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^7[16|8;4]$.
- h) *Dig. DA* $[001]_{00}, \mathcal{D}_{4h}^8[8|4;4]$; $G[100]^{00}, \mathcal{D}_{4h}^8[16|4;4]$;
 $G[100]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^8[16|4;4]$; *Dig. SA* $[110]^{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^8[16|8;4]$;
 $G[110]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^8[16|8;4]$; $G[110]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^8[16|8;4]$.
- i) *Dig. SA* $[110]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^9[16|8;4]$.
- j) *Dig. DA* $[001]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{10}[8|4;4]$; $G[110]^{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{10}[16|8;4]$.
- k) *Tetr. SA I* $[001]_{00}, \mathcal{D}_{4h}^{11}[8|4;4]$; *Dig. DA* $[001]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{11}[8|4;4]$;
 $G[100]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^{11}[16|4;4]$; $G[110]^{00}, \mathcal{D}_{4h}^{11}[16|8;4]$;
 $G[110]^{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{11}[16|8;4]$; *Dig. SA* $[110]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{11}[16|8;4]$.
- l) *Tetr. SA I* $[001]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{12}[8|4;4]$; $G[100]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^{12}[16|4;4]$;
 $G[110]^{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{12}[16|8;4]$.
- m) *Tetr. SA I* $[001]_{00}, \mathcal{D}_{4h}^{13}[8|4;4]$; *Dig. DA* $[001]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{13}[8|4;4]$;
 $G[100]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^{13}[16|4;4]$; *Dig. SA* $[110]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^{13}[16|8;4]$.
- n) *Tetr. SA I* $[001]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{14}[8|4;4]$; $G[100]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^{14}[16|4;4]$;
 $G[110]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{14}[16|8;4]$.
- o) $G[110]^{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{15}[16|8;4]$; $G[110]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^{15}[16|8;4]$;
 $G[110]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{15}[16|8;4]$.
- p) *Dig. DA* $[001]_{00}, \mathcal{D}_{4h}^{16}[8|4;4]$; $G[100]^{00}, \mathcal{D}_{4h}^{16}[16|4;4]$;
 $G[100]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^{16}[16|4;4]$; $G[110]^0\frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^{16}[16|8;4]$.
- q) *GS* $(001)_{\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{17}[32|16,16;16|8;4;4]$;
 $GS(110)_{\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{17}[32|16,16;16;8|8;8;4;4]$.
- r) *GS* $(001)_0, \mathcal{D}_{4h}^{18}[32|16;16,16|8;4;4]$;
 $GS(100)_0, \mathcal{D}_{4h}^{18}[32|16;16;8|8;4;4;4]$;
 $GS(110)_0, \mathcal{D}_{4h}^{18}[32|16,16;16;8|8;8;4;4]$.
- s) *GS* $(100)_0, \mathcal{D}_{4h}^{20}[32|16|16;16;8;8]$.

$$9. [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \{[1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}]\}$$

- a) $G[100]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^3[16|8]$.
- b) $G[100]_{\frac{1}{4}0}, \mathcal{D}_{4h}^4[16|8, 8, 8]$.
- c) $G[100]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^7[16|8, 8, 8]$.
- d) $Dig. SA[100]_{\frac{1}{4}0}, \mathcal{D}_{4h}^8[16|8]$.
- e) $G[100]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^{11}[16|8]$.
- f) $G[100]_{\frac{1}{4}0}, \mathcal{D}_{4h}^{12}[16|6; 8, 8]$.
- g) $G[100]_{\frac{1}{4}0}, \mathcal{D}_{4h}^{15}[16|8; 8, 8]$.
- h) $Dig. SA[100]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^{16}[16|8]$.
- i) $GS(100)_{\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^{17}[32|16, 16, 16|8, 8, 8; 8]$.
- j) $GS(100)_{\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^{18}[32|16, 16|16; 8; 8]$.
- k) $GS(100)_{\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^{19}[32|16; 16|16; 8, 8]$,
 $GS(001)_{\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^{19}[32|16; 16|8, 8; 8, 8]$.
- l) $GS(100)_{\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^{20}[32|16|16; 16]; GS(001)_{\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^{20}[32|16|16; 16]$.

$$10. [1 + e^{\pi i(h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i(k+l)}]$$

- a) $G[100]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^4[16|8]$.
- b) $G[100]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^8[16|8]$.
- c) $SG[001]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^{10}[8|4, 4]$.
- d) $G[100]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^{12}[16|4, 4]; SG[001]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^{12}[8|4, 4]$.
- e) $SG[001]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^{14}[8|4, 4]$.
- f) $G[100]_{\frac{1}{4}0}, \mathcal{D}_{4h}^{16}[16|4, 4]; SG[001]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^{16}[8|4, 4]$.

$$11. [1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

- a) $[[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]], \mathcal{D}_{4h}^1[8]$.
- b) $G[001]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^2[16|8; 8]$.
- c) $[[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]], \mathcal{D}_{4h}^3[8]$.
- d) $G[001]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^4[16||8; 8]$.
- e) $[[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]], \mathcal{D}_{4h}^5[8]$.
- f) $G[001]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^6[16|8; 8]$.
- g) $[[\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}]], \mathcal{D}_{4h}^7[8]$.
- h) $G[001]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^8[16|8; 8]$.
- i) $G[001]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^9[16|8; 8]$.
- j) $[[\frac{1}{4}\frac{1}{4}0]], \mathcal{D}_{4h}^{10}[8]$.
- k) $G[001]_{\frac{1}{4}\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^{11}[16|8; 8]$.
- l) $[[\frac{1}{4}\frac{1}{4}0]], \mathcal{D}_{4h}^{12}[8]$.

- m) $G[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{13}[46|8;8]$.
 n) $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], \mathcal{D}_{4h}^{14}[8]$.
 o) $G[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{15}[46|8;8]$.
 p) $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}], \mathcal{D}_{4h}^{16}[8]$.
 q) *Dig. SA* $[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{17}[46|8;8]; G[400]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{17}[32|46;8]$.
 r) *Dig. SA* $[004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{18}[46|8;8]; G[400]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{18}[32|46;8]$.
 s) $G[400]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{19}[32|46;46]$.
 t) *Dig. SA* $[400]_0^0 \frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^{20}[32|46,46]; G[400]_0^0 \frac{1}{2}, \mathcal{D}_{4h}^{20}[32|46;46];$
 $G[400]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{20}[32|46;46]$.
12. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, [004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^2[46|8;8]$.
 b) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^8[46]$.
 c) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, [004]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{10}[46|8;8]$.
 d) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{16}[46]$.
13. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i(h+k)}]$
 a) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^3[46|8,8]$.
 b) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^5[46|8,8]$.
14. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i(h+k)}]$
 a) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{11}[46|8,8]$.
 b) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{13}[46|8,8]$.
15. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^4[46|8,8]$.
 b) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^6[46|8,8]$.
 c) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{12}[46|8,8]$.
 d) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{14}[46|8,8]$.
16. $\left\{ e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathcal{D}_{4h}^3[46]$.
 b), c), d) ebenso in $\mathcal{D}_{4h}^4, \mathcal{D}_{4h}^5, \mathcal{D}_{4h}^6$.
 e) $[\frac{1}{2}00]; [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]; \mathcal{D}_{4h}^8$ [beide 46].
 f) $[\frac{1}{2}0\frac{1}{2}], \mathcal{D}_{4h}^{11}[46]$.
 g), h), i) ebenso in $\mathcal{D}_{4h}^{12}, \mathcal{D}_{4h}^{13}, \mathcal{D}_{4h}^{14}$.
 j) $[\frac{1}{2}00]; [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]; \mathcal{D}_{4h}^{16}$ [beide 46].
 k) $G[004]_{\frac{1}{2}0}, \mathcal{D}_{4h}^{18}[32|46;46]$.

$$17. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right]$$

- a) $E(001)_{\frac{1}{8}}, (001)_{\frac{3}{8}}, \mathcal{D}_{4h}^1 [16 | 8, 8, 8 | 4; 2, 2].$
- b) $E(001)_{\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^2 [16 | - | 8; 4, 4].$
- c) $E(001)_{\frac{1}{8}}, (001)_{\frac{3}{8}}, \mathcal{D}_{4h}^5 [16 | 8 | 4; 4].$
- d) $E(001)_{\frac{1}{8}}, \mathcal{D}_{4h}^6 [16 | - | 8; 4, 4].$
- e) $E(001)_{\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^9 [16 | 8, 8; 4, 4, 4, 4].$
- f) $E(001)_{\frac{1}{8}}, \mathcal{D}_{4h}^{10} [16 | 8 | 8; 4, 4].$
- g) $E(001)_{\frac{1}{8}}, \mathcal{D}_{4h}^{13} [16 | - | 8, 8].$
- h) $E(001)_{\frac{1}{4}}, \mathcal{D}_{4h}^{14} [16 | 8 | 8; 4, 4].$

$$18. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

- a) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^2 [16 | 8; 4]; G[110]^{0\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^2 [16 | 4, 4].$
- b) $G[100]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^6 [16 | 8].$
- c) $G[110]^{0\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^9 [16 | 4, 4].$
- d) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{10} [16 | 8, 4].$
- e) $G[110]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{13} [16 | 8].$

$$19. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \{ [1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}] \}$$

- a) $G[100]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [100]^{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^1 [16 | 8, 8, 8].$
- b) $G[100]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [100]^{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^5 [16 | 8].$
- c) $G[100]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [100]^{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^9 [16 | 8, 8].$
- d) $G[100]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [100]^{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{13} [16 | 8].$

$$20. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i (h+k)}]$$

- a) $G[110]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [110]^{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^1 [16 | 8; 4]$
- b) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{0\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^3 [16 | 4; 4]; G[110]^{0\frac{1}{2}}, [110]^{0\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^3 [16 | 8; 4].$
- c) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{0\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^5 [16 | 4; 4]; G[110]^{0\frac{1}{2}}, [110]^{0\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^5 [16 | 8; 4].$
- d) $G[110]^{0\frac{1}{2}}, [110]^{0\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^7 [16 | 8; 4].$
- e) $G[110]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [110]^{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{10} [16 | 8; 8].$
- f) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{0\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{11} [16 | 8, 8].$
- g) $G[110]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [110]^{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{12} [16 | 8; 8].$
- h) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{0\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{13} [16 | 8, 8].$
- i) $G[110]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, [110]^{\frac{1}{2}\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{14} [16 | 8; 8].$
- j) $G[110]^{0\frac{1}{2}}, [110]^{0\frac{3}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{16} [16 | 8; 8].$

$$21. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \{ [1 + e^{\pi i(h+l)}]; [1 + e^{\pi i(k+l)}] \}$$

- a) $G[100]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^2[16]$.
 b) $G[100]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^6[16]$.
 c) $G[100]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{10}[16 | 8, 8]$.
 d) $G[100]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{14}[16 | 8, 8]$.

$$22. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$$

- a) $G[110]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^2[16 | 8]$.
 b) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{0\frac{3}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^4[16 | 8; 4]; G[110]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^4[16 | 4, 4]$.
 c) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^6[16 | 8; 4]$.
 d) $G[110]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^8[16 | 8]$.
 e) $G[110]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^9[16 | 4, 4]$.
 f) $G[110]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{11}[16 | 8]$.
 g) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{0\frac{3}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{12}[16 | 8; 4]$.
 h) $G[110]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{13}[16 | 8]$.
 i) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, [100]^{0\frac{3}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{14}[16 | 8; 4]$.
 j) $G[110]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{15}[16 | 4, 4]$.
 k) $E(001)_{\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{17}[32 | 16, 16 | 8; 4, 4]$.
 l) $E(001)_{\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{18}[32 | 16 | 8; 8]$.

$$23. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}]$$

- a) $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}], \mathfrak{D}_{4h}^1[8]$.
 b) — d) derselbe Komplex in $\mathfrak{D}_{4h}^3, \mathfrak{D}_{4h}^5, \mathfrak{D}_{4h}^7$.

$$24. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

- a) — c) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]$ in $\mathfrak{D}_{4h}^2, \mathfrak{D}_{4h}^4, \mathfrak{D}_{4h}^6[8]$.
 d) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], \mathfrak{D}_{4h}^8[8]$.
 e) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], \mathfrak{D}_{4h}^{10}[8]$.
 f) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]; [\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}]; \mathfrak{D}_{4h}^{11}[\text{beide } 8]$.
 g) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], \mathfrak{D}_{4h}^{12}[8]$.
 h) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]; [\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}]; \mathfrak{D}_{4h}^{13}[\text{beide } 8]$.
 i) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], \mathfrak{D}_{4h}^{14}[8]$.
 j) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], \mathfrak{D}_{4h}^{16}[8]$.
 k) $G[110]^{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{17}[32 | 16; 8]$.
 l) $G[100]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{18}[32 | 8; 8]; G[110]^{0\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{19}[32 | 16; 8]$.

25. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \{ [1 + e^{\pi i h}]; [1 + e^{\pi i k}] \}$
 a) $G[100]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{17}[32 | 16, 16]$.
 b) $G[100]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{18}[32 | 16]$.
26. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i (h+k)}] \cdot [1 + e^{\pi i (k+l)}]$
 a) $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}], \mathcal{D}_{4h}^{10}[8]$.
 b) $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}], \mathcal{D}_{4h}^{12}[8]$.
 c) $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}], \mathcal{D}_{4h}^{14}[8]$.
 d) $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{3}{2}], \mathcal{D}_{4h}^{16}[8]$.
27. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \cdot [1 + e^{\pi i h}] \cdot [1 + e^{\pi i k}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) — k $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ in $\mathcal{D}_{4h}^2, \mathcal{D}_{4h}^4, \mathcal{D}_{4h}^6, \mathcal{D}_{4h}^8, \mathcal{D}_{4h}^9, \mathcal{D}_{4h}^{11}, \mathcal{D}_{4h}^{13}, \mathcal{D}_{4h}^{15}, \mathcal{D}_{4h}^{17}, \mathcal{D}_{4h}^{19}$
 (alle 16).
 l) *Tetr. SA II* $[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{19}[32 | 16, 16]$.
 m) *Tetr. SA II* $[001]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathcal{D}_{4h}^{20}[32 | 16, 16]; [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], \mathcal{D}_{4h}^{20}[16]$.
28. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], \mathcal{D}_{4h}^2[16]$.
 b) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}], \mathcal{D}_{4h}^{10}[16]$.
29. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} [1 + e^{\pi i (h+k)}]$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}], \mathcal{D}_{4h}^3[16]$.
 b) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}], \mathcal{D}_{4h}^5[16]$.
30. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} [1 + e^{\pi i (h+k)}]$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}], \mathcal{D}_{4h}^{11}[16]$.
 b) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}], \mathcal{D}_{4h}^{13}[16]$.
31. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], [\frac{1}{2} 0 \frac{3}{2}], \mathcal{D}_{4h}^4[16]$.
 b), c), d) ebenso in $\mathcal{D}_{4h}^6, \mathcal{D}_{4h}^{12}, \mathcal{D}_{4h}^{14}$.
32. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} l}\right] \left\{ e^{\frac{\pi i}{2} h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2} k} [1 + e^{\pi i k}] \right\} [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}], \mathcal{D}_{4h}^{19}[32]$.
 b) $[\frac{1}{2} 0 0], \mathcal{D}_{4h}^{20}[32]$.
33. $\left[1 + e^{\frac{\pi i}{2} (k + \frac{l}{2})}\right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$
 a) $E(004)_0, \mathcal{D}_{4h}^{10}[32 | 16; 16 | 8; 4, 4]; E(440)_0, \mathcal{D}_{4h}^{19}[32 | 16; 8 | 16; 4, 4]$.
 b) $E(004)_0, \mathcal{D}_{4h}^{20}[32 | 16 | 8; 8]; E(440)_0, \mathcal{D}_{4h}^{20}[32 | 16, 16 | 16; 8; 8]$.

$$34. \left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

a) *Dig. SA* $[410]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} 0$, $\mathcal{D}_{4h}^{19} [32 | 16; 8]$.

b) *Dig. DA* $[001]_{00}$, $\mathcal{D}_{4h}^{20} [16 | 8; 8]$; *G* $[100]^{00}$, $\mathcal{D}_{4h}^{20} [32 | 8; 8]$; *Dig. SA* $[410]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} 0$, $\mathcal{D}_{4h}^{20} [32 | 16; 8; 8]$.

$$35. \left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \{ [1 + e^{\pi i h}] ; [1 + e^{\pi i k}] \}$$

a) *G* $[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} 0$, $\mathcal{D}_{4h}^{19} [32 | 16, 16; 16]$.

b) *G* $[110]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} 0$, $\mathcal{D}_{4h}^{20} [32 | 16]$.

$$36. \left[1 + e^{\pi i \left(k + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot [1 + e^{\pi i \frac{l}{2}}] \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}]$$

a) *G* $[110]^{0 \frac{1}{2}}$, $[110]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2}$, $\mathcal{D}_{4h}^{19} [32 | 16; 8, 8]$.

b) *G* $[110]^{0 \frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{20} [32 | 16, 16]$.

$$37. \left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2} \right)} \right]$$

a) *E* $(001)_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $(001)_{\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^3 [16 | 8 | 4; 4]$.

b) *E* $(001)_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^4 [16 | 8; 4, 4]$.

c) *E* $(001)_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $(001)_{\frac{3}{2}}^{\frac{3}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^7 [16 | 8, 8 | 4; 2, 2]$.

d) *E* $(001)_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^8 [16 | - | 8; 4, 4]$.

e) *E* $(001)_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{11} [16 | - | 8, 8]$.

f) *E* $(001)_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{12} [16 | 8 | 8; 4, 4]$.

g) *E* $(001)_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{15} [16 | 8 | 4, 4, 4, 4]$.

h) *E* $(001)_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{16} [16 | 8 | 8; 4, 4]$.

$$38. \left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2} \right)} \right] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$$

a) *G* $[110]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2}$, $\mathcal{D}_{4h}^4 [16 | 8]$.

b) *G* $[100]^{0 \frac{1}{2}}$, $[100]^{0 \frac{3}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^8 [16 | 8; 4]$; *G* $[110]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2}$, $\mathcal{D}_{4h}^8 [16 | 4, 4]$.

c) *G* $[110]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2}$, $\mathcal{D}_{4h}^{11} [16 | 8]$.

d) *G* $[110]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2}$, $\mathcal{D}_{4h}^{15} [16 | 4, 4]$.

e) *G* $[100]^{0 \frac{1}{2}}$, $\mathcal{D}_{4h}^{16} [16 | 8; 4, 4]$.

$$39. \left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2} \right)} \right] \{ [1 + e^{\pi i h}] ; [1 + e^{\pi i k}] \}$$

a) *G* $[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2}$, $[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2}$, $\mathcal{D}_{4h}^3 [16 | 8]$.

b) *G* $[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2}$, $[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2}$, $\mathcal{D}_{4h}^7 [16 | 8, 8, 8]$.

c) *G* $[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2}$, $\mathcal{D}_{4h}^8 [16]$.

d) *G* $[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2}$, $[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2}$, $\mathcal{D}_{4h}^{11} [16]$.

e) *G* $[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2}$, $[100]_{\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2}} \frac{3}{2}$, $\mathcal{D}_{4h}^{15} [16 | 8, 8]$.

40. $\left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2}\right)}\right] \{[1 + e^{\pi i(h+l)}]; [1 + e^{\pi i(k+l)}]\}$
 a) $G[100]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^4[16]$.
 b) $G[100]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{12}[16 | 8, 8]$.
 c) $G[100]_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{16}[16 | 8, 8]$.
41. $\left[1 + e^{\pi i \left(\Sigma h + \frac{l}{2}\right)}\right] \left\{e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}k} [1 + e^{\pi i k}]\right\} \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $\llbracket \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \rrbracket, \llbracket \frac{1}{2} 0 \frac{3}{2} \rrbracket, \mathfrak{D}_{4h}^8[16]$
 b) $\llbracket \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \rrbracket, \llbracket \frac{1}{2} 0 \frac{3}{2} \rrbracket, \mathfrak{D}_{4h}^{16}[16]$.
42. $\left\{e^{\frac{\pi i}{2}h} [1 + e^{\pi i h}] + e^{\frac{\pi i}{2}(k+l)} [1 + e^{\pi i k}]\right\} \cdot [1 + e^{\pi i \Sigma h}] \cdot [1 + e^{\pi i l}]$
 a) $G[001]_{\frac{1}{2}0}, \mathfrak{D}_{4h}^{20}[32 | 16; 16]$
43. $[1 + e^{\pi i \Sigma h}] \left\{ \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}(h+k+l)}\right]; \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}(h+k-l)}\right]; \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}(h-k+l)}\right]; \right.$
 $\left. \left[1 + e^{\frac{\pi i}{2}(-h+k+l)}\right] \right\}$
 a) $GS(110)_{\frac{1}{2}}, (110)_{\frac{3}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{19}[32 | 16 | 16, 16; 8, 8]$.
 b) $GS(110)_{\frac{1}{2}}, (110)_{\frac{3}{2}}, \mathfrak{D}_{4h}^{20}[32 | - | 16, 16, 16; 16]$.

Zürich, Mineralogisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule,
 Mai 1929.

Eingegangen den 22. Mai 1929.

XXVII. The Crystal Structure of Potassium Chlorate.

By

W. H. Zachariasen (Oslo, p. t. Manchester).

(With 2 figures.)

1. Introduction.

The chief purpose of the investigation described in the present paper was an accurate determination of the shape and dimensions of the ClO_3 -group, in connection with studies of the crystallochemical relationship between compounds of general formula ABO_3 dealt with in a previous paper¹).

The investigation was originally started in the Mineralogical Institute of the University Oslo, and some preliminary results were published²). These showed, however, that the structure involved too many parameters to be accurately and uniquely determined by photographic methods. Later on I had the opportunity, in the Physical Laboratories of Victoria University Manchester, to attack the problem by the method of absolute intensities, and the results of a complete determination of the atomic arrangement will be given below.

2. Unit Cell and Space Group.

The deduction of the correct unit cell and space group is based upon several rotation and oscillation photographs, Laue photographs \perp (001) and (101) and numerous observations taken with the spectrometer.

The dimensions of the monoclinic cell are: $a = 4,647 \pm ,004 \text{ \AA}$, $b = 5,585 \pm ,005 \text{ \AA}$, $c = 7,085 \pm ,007 \text{ \AA}$, $\beta = 109^\circ 38' \pm 5'$. The calculated density is 2,28. The figures correspond to $a : b : c = ,832 : 1 : 1,269$ which agree extremely well with the goniometrical measurements of Ries³) $a : b : c = ,8331 : 1 : 1,2673$, $\beta = 109^\circ 42'$.

Crystals of potassium chlorate never show deviations from holohedral symmetry; a space group C_{2h}^n was therefore assumed. $0k0$ -reflexions are absent if k is odd; but no other class of planes was found missing. The correct space group is therefore C_{2h}^2 .

1) W. H. Zachariasen, Untersuchungen über die Kristallstruktur von Sesquioxiden und Verbindungen ABO_3 . Oslo, Videnskapsselsk. Skr. No. 4. 1928.

2) loc. cit. 82. 3) Z. Krist. 41, 250. 1905.

3. Observations.

The experimental method will be dealt with only shortly, as references to the paper of W. L. Bragg and J. West¹⁾ will be made. (In the following this paper will be referred to as: B. and W.).

The crystals used were all tabular parallel to the (001)-face and showed the common forms.

The absolute intensities of the reflexions 00*l* were measured by reflexion from the *c*-face. The absolute intensity is then given by the expression:

$$q' = \frac{Q}{2\mu} \text{ where } Q = \left(N \frac{e^2}{mc^2} F \right)^2 \lambda^3 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta},$$

the notation being the same as in B. and W. μ is equal to $\mu_0 + gQ$, μ_0 being the linear absorption coefficient and g the extinction coefficient.

The absolute intensities of all other reflexions were measured by reflexion through a slip parallel to the *c*-face. In this case we have the formula:

$$q' = Q t_1 e^{-\mu t_2} \text{ where } t_1 = \frac{t_0}{\cos(\varphi \pm \theta)} \text{ and } t_2 = \frac{\cos \varphi \cos \theta}{\cos(\varphi + \theta) \cos(\varphi - \theta)} t_0$$

t_0 is the thickness of the slip in cm and φ the angle between the plane of the slip and the normal to the reflecting plane.

The constants in the equation for Q are:

$$N = \frac{1}{V} = \frac{1}{473 \cdot 10^{-24}}, \quad \frac{e^2}{mc^2} = 2,816 \cdot 10^{-13}$$

$$\lambda = .7095 \cdot 10^{-8} \text{ (MoK}\alpha\text{-radiation)}$$

t_0 was .0295 cm. and μ_0 as calculated from the figures given in B. and W. 21,3.

Table 4.

Reflexions from *c*-Face.

00 <i>l</i>	sin θ	q'	$\pm F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$
001	,0580	7,4	6,0	+ 10,6
002	,1061	185	53	- 53
003	,1591	3,0	6,7	+ 5,5
004	,2121	0	0	+ 5,5
005	,2652	10,0	16,4	- 13,1
006	,3182	4,3	11,6	+ 5,9
007	,3712	3,4	11,8	+ 13,1
008	,4242	2,3 ²⁾	10,5	- 7,5
009	,4773	,8	6,8	- 6,6

1) Z. Krist. 69, 118. 1928.

2) Coincidence with β 009.

Table 2.
Reflexions through the Slip.

hkl	$\sin \theta$	ϱ'	$\pm F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$
10 $\bar{1}$,0804	17,9	17,0	+ 15,6
100	,0808	5,3	7,1	+ 7,0
011	,0826	6,3	8,0	+ 1,8 \bar{z}
11 $\bar{1}$,1024	16,0	17,3	- 23,6 \bar{z}
110	,1027	42	51	+ 46,2 \bar{z}
10 $\bar{2}$,1097	11,0	13,5	+ 13,3
101	,1106	18,3	18,4	- 5,2
020	,1267	27	37	+ 36,4
021	,1373	11,6	15,3	+ 13,0
12 $\bar{1}$,1504	2,2	6,7	- 5,3
120	,1507	8,7	13,5	- 15,3
20 $\bar{1}$,1522	39	59	+ 51,4
102	,1536	30	32	- 26,7
20 $\bar{2}$,1608	2,1	6,8	- 5,9
200	,1617	2,9	6,2	+ 0,5
21 $\bar{1}$,1650	0	0	+ 1,7 \bar{z}
022	,1652	8,4	13,9	- 14,1
210	,1736	2,4	7,6	- 7,2 \bar{z}
20 $\bar{3}$,1848	21,5	34	- 35,4
201	,1863	30	40	- 39,0
22 $\bar{2}$,2047	1,7	7,0	+ 3,6
220	,2054	0	0	+ 0,5
204	,2121	,8	5,2	+ 1,4
202	,2212	9,0	13,1	+ 3,8
30 $\bar{1}$,2306	2,4	8,8	+ 7,0
30 $\bar{2}$,2306	6,3	14,4	+ 12,5
30 $\bar{3}$,2412	6,6	15,3	+ 14,3
300	,2425	,2	2,6	+ 4,9
033	,2478	4,4	12,4	+ 15,6 \bar{z}
040	,2534	19,4	35	+ 33,0
20 $\bar{5}$,2599	0	0	+ 1,7
203	,2622	7,5	13,2	+ 13,7
30 $\bar{4}$,2630	0	0	- 8,4
301	,2650	5,7	14,2	- 10,8
042	,2747	10,8	21,5	- 19,9
30 $\bar{5}$,2952	6,6	18,5	- 18,4
302	,2968	4,1	11,1	- 14,6
24 $\bar{2}$,3007	0	0	- 0,2
240	,3014	0	0	+ 0,5
40 $\bar{2}$,3045	7,2	18,3	+ 22,4
204	,3068	2,2	9,0	- 4,2
33 $\bar{3}$,3071	3,2	12,1	- 13,8 \bar{z}
330	,3081	3,2	12,1	+ 14,5 \bar{z}
40 $\bar{1}$,3096	2,9	11,2	- 2,2
40 $\bar{3}$,3096	,6	4,0	+ 2,2

Table 2 continued.

<i>hkl</i>	$\sin \theta$	ρ'	$\pm F_{\text{obs.}}$	$F_{\text{calc.}}$
40 $\bar{4}$,3216	2,2	40,4	— 9,8
400	,3233	42,1	23,5	— 24,5
30 $\bar{6}$,3291	1,0	8,4	0
42 $\bar{2}$,3300	3,4	43,0	+ 44,1
044	,3304	0	0	+ 2,4
303	,3317	1,9	8,2	+ 4,7
401	,3448	,8	5,8	— 2,2
420	,3472	6,4	48,4	— 46,3
40 $\bar{6}$,3697	0	0	— 2,0
304	,3719	5,5	44,5	+ 42,6
402	,3724	3,3	41,4	+ 3,7
060	,3801	4,2	46,2	+ 45,3
50 $\bar{1}$,3894	0	0	+ 4,4
50 $\bar{5}$,4020	0	0	— 5,2
500	,4044	0	0	— 4,8
403	,4054	0	0	— 1,1
44 $\bar{4}$,4094	,4	5,2	— 6,7
440	,4108	3,2	44,6	— 46,0
063	,4120	0	0	— 2,0
40 $\bar{8}$,4389	,4	8,4	+ 7,0
404	,4423	,6	5,4	+ 1,7
60 $\bar{3}$,4567	2,3	43,0	+ 44,5
60 $\bar{4}$,4611	,5	6,4	+ 2,3

One interesting effect which was observed ought to be mentioned. The absolute intensity of the 002-reflexion was measured from a freshly cleaved *c*-face and from the same face ground down by different amounts. In the latter case the observed intensity was several hundreds per cent bigger than in the former, and as soon as the surface was ground away, the intensity seemed independent of the amount of grinding. This means that the ground and unground crystal had very different extinction coefficients, the unground crystal approaching more to the case of an ideally perfect crystal¹⁾. If we reflect through a slip, the beam will pass through both ground and unground layers of the crystal, the surface having a smaller extinction than the middle layer. We ought consequently to expect the resultant extinction coefficient for observations made through the slip to be appreciably bigger than that for observations made by reflexion from the ground surface. This was

1) As Calcite and Aragonite also approach the case of a perfect crystal, it might be suggested that the parallel arrangement of O_3 -groups causes the unusual high degree of perfection in these crystals.

actually found. Using the indirect method proposed in B. and W., I found $g = 4,0 \cdot 10^3$ for the 001-reflexions and $g = 7,5 \cdot 10^3$ for reflexions through the slip. (See p. 507 and 508).

In table 1 and 2 all observations are compiled in the usual way.

4. F -curves.

All observations were made at room temperature. Crystals of $KClO_3$ are soft so the effect of the heat motion on the F -curves must be big. It was thus impossible to detect reflexions for which $\sin \theta > .5$. The F -curves given in B. and W. are suited for silicate structures, where the temperature effect is much less than in the present case. We cannot therefore use B. and W.'s values here.

F -curves suitable for the present case were deduced in the following way. James and Brindley¹⁾ give values for $F_{K^+} + F_{Cl^-}$ at room temperature and Hartree²⁾ has calculated the F -curves for K^+ and Cl^- at rest. Now we can assume as an approximation that the heat motion effect in KCl and $KClO_3$ is of the same order of magnitude, and further that the decrease in F -values due to the temperature effect is relatively the same for K^+ and Cl^- . If we therefore divide James and Brindley's values of $F_{K^+} + F_{Cl^-}$ in parts proportional to the figures F_{K^+} and F_{Cl^-} given by Hartree, we get approximate F -curves for K^+ and Cl^- in KCl at room temperature. The F -curve for K^+ thus obtained can be used straight away in $KClO_3$, but not the F -curve for Cl^- as in $KClO_3$ we have pentavalent positive Chlorine. Now the electrons in the M -shell of chlorine influence the F -curve only if $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ is very small.

Consequently F_{Cl^-} approximates to $F_{Cl^{+5}}$ for larger values of $\frac{\sin \theta}{\lambda}$.

The F -curve for Cl^{+5} was therefore drawn in the following way. The curve started at 12 for $\frac{\sin \theta}{\lambda} = 0$, corresponding to the number of electrons in the ion. For increasing $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ $F_{Cl^{+5}}$ was made, of course, to decrease, but so slowly that the difference between F_{Cl^-} and $F_{Cl^{+5}}$ became gradually less and at last the two curves were made to coincide.

Claassen³⁾ has determined the F -curve for oxygen experimentally from Magnetite. The values of $F_{O^{2-}}$ used in the present paper are essentially Claassens figures, modified to a small extent.

1) Proc. Roy. Soc. London A. **121**, 455. 1928.

2) Camb. Phil. Soc. Proc. **24**, 89, 414. 1928. See also the paper of James and Brindley p. 465.

3) Proc. Phys. Soc. London **38**, 482. 1926.

All F -values are given in table 3.

The F -curves deduced in this rather approximate way, cannot, of course, claim a high degree of accuracy. It is, however, unnecessary for the deduction of the correct structure to have very accurate F -curves; we are satisfied to know that they represent a good approximation.

Table 3.

F -curves. ($MoK\alpha$).

$\sin \theta$,05	,10	,15	,20	,25	,30	,35	,40	,45	,50
F_{K^+}	17,2	14,4	11,8	9,4	7,2	5,7	4,7	4,0	3,3	2,7
$F_{Cl^{+5}}$	11,6	10,8	9,6	8,0	6,2	5,0	4,2	3,6	3,0	2,4
$F_{O^{-2}}$	8,8	6,0	3,7	2,4	1,6	1,0	,6	,4	,2	—
ΣF	110,4	86,4	65,0	49,2	36,4	27,4	21,4	17,6	13,8	10,2

5. Determination of Parameters.

The positions of the space group C_{2h}^2 are (in Wyckoff's notation):

$$\begin{aligned}
 2a \left(0 \frac{1}{4} 0\right) \left(0 \frac{3}{4} 0\right) & \quad 2c \left(\frac{1}{2} \frac{1}{4} 0\right) \left(\frac{1}{4} \frac{3}{4} 0\right) \\
 2b \left(0 \frac{1}{4} \frac{1}{2}\right) \left(0 \frac{3}{4} \frac{1}{2}\right) & \quad 2d \left(\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2} \frac{3}{4} \frac{1}{2}\right) \\
 2e (u \ 0 \ v) (\bar{u} \ \frac{1}{2} \ \bar{v}) & \\
 4f (x \ y \ z) (\bar{x} \ y + \frac{1}{2} \bar{z}) (x \ \bar{y} \ z) (\bar{x} \ \frac{1}{2} - y \ \bar{z}). &
 \end{aligned}$$

Reflexions $0k0$.

We will first consider the reflexions $0k0$ as according to the space group they involve either one parameter or none. Consequently they will enable us to determine the extinction for reflexions through the slip, so that the whole set of observations obtained in that way can be corrected for extinction.

$0k0$	ρ'	F'	F_{\max}	Possible range of F
020	27	21,4	73,4	21,4—36,4
040	19,4	26,7	35,2	26,7—35,2
060	4,2	15,8	18,8	15,8—16,0

If the extinction coefficient g be $7,5 \cdot 10^3$, F_{040} will be equal to $2 F_K + 2 F_{Cl} + 6 F_O = 35,2$. Consequently g cannot be bigger than $7,5 \cdot 10^3$, so the corrected F -values for 020, 040, and 060 must lie between the limits given in the above table.

As 060 is nearly normal, the two K -atoms and the two Cl -atoms must lie either all in centres of symmetry or all on reflexion planes. Two of the six oxygens in the cell are compelled to have twofold positions (i.e. in centres of symmetry or on reflexion planes). The remaining 4

oxygens may be in general positions, but they may also be divided in groups $2 + 2$ and thus be situated in twofold positions.

We will first consider the latter possibility, i.e. that no atoms are in general positions. 040 must then be normal; the extinction coefficient is consequently $7,5 \cdot 10^3$, so the correct value of $F_{020} = \pm 36,4$. This value can be accounted for only by the two following arrangements.

- I $2K + 2Cl + 2O$ in centres of symmetry
 $2O + 2O$ on reflexion planes.
 II $2K + 2Cl + 2O$ on reflexion planes
 $2O + 2O$ in centres of symmetry.

If 4 of the oxygen atoms are in general positions, we get:

$$\begin{aligned} F_{020} &= \pm 2K \pm 2Cl \pm 2O + 4O \cos 2y \\ F_{040} &= + 2K + 2Cl + 2O + 4O \cos 4y \\ F_{060} &= \pm 2K \pm 2Cl \pm 2O + 4O \cos 6y. \end{aligned}$$

In these equations $2y$ measures the distance between 2 oxygen atoms. This distance is 0 for $y = 0^\circ$ and $y = 180^\circ$, and equal to $\frac{b}{2} = 2,79 \text{ \AA}$ when $y = 90^\circ$. It is thus obvious that y cannot be far from 90° , as two oxygen atoms cannot come much closer than $2,79 \text{ \AA}$. The 040 reflexion is then normal or very nearly normal, so we have to use $g = 7,5 \cdot 10^3$. The value $F_{020} = \pm 36,4$ can only be accounted for if we put the $2K$, the $2Cl$ and the $2O$ atoms on reflexion planes. We get consequently a third possible arrangement:

- III $2K + 2Cl + 2O$ on reflexion planes
 $4O$ in general positions with $y \sim 90^\circ$.

For all three possible arrangements $g = 7,5 \cdot 10^3$.

A glance on table 2 shows us that a lot of reflexions $h0l$ with h and l even occurring at large glancing angles are very weak or even missing. The arrangement I cannot explain this fact and is therefore ruled out.

Reflexions 00l.

In this zone all reflexions except 002 are very weak. Correction for extinction will therefore raise the F -value of this reflexion a certain amount, while the rest of F_{00l} -values will remain practically unaltered.

The observed F -values of 007, 008 and 009 show that the K and Cl contribution for these reflexions must have the same sign. Further we have F_{002} very big and $F_{004} = 0$. Combining these facts, we find that the parameters v_1 and v_2 for K and Cl must approximately be $v_1 = \pm 105^\circ$ $v_2 = \pm 61^\circ$. (The values $\pm 75^\circ$, $\pm 119^\circ$ are identical, compare p. 508.)

The contribution from K and Cl to the amplitude of 002 is then $-35,4$, a value much lower than the observed one. Oxygen must

consequently also give a big negative contribution to 002. This requirement is however, not fulfilled with arrangement II, so we have in the following to deal only with the arrangement given in III.

044 is weak. The contribution from *K* and *Cl* therefore have opposite signs. This means that $v_1 = -105^\circ$ $v_2 = +64^\circ$ (respectively $v_1 = +105^\circ$ $v_2 = -64^\circ$). Still we have two unknown parameters in the *c*-direction, namely v_3 for the two oxygens on reflexion planes (O_I) and α for the four oxygens in general positions (O_{II}).

α must be very near to 90° as oxygen must give a large negative contribution to 002. The 044 reflexion shows that $v_3 < 180^\circ$ and 024 shows $v_3 < 90^\circ$. A comparison between 004 and 024, between 002 and 022 gives α slightly bigger than 90° . A close inspection of all reflexions 004 and 0 kl results in $v_3 = 35^\circ$ $\alpha = 100^\circ$.

The 4 parameters in the *c*-direction are thus:

$$v_1 = -105^\circ \quad v_2 = 64^\circ \quad v_3 = 35^\circ \quad \alpha = 100^\circ$$

The probable error is $\pm 2^\circ$ for v_1 and v_2 , $\pm 5^\circ$ for α and $\pm 10^\circ$ for v_3 .

A comparison between the observed intensity of the 002 reflexion and that calculated from the above figures shows that $g = 4,0 \cdot 10^3$ for reflexion from the face.

Reflexions *h*00.

400 is nearly normal. Consequently the parameters u_1 and u_2 for *K* and *Cl* have values 0, $\pm 90^\circ$, 180° or $\pm 45^\circ$, $\pm 135^\circ$. As 440 is strong; 200 and 300 weak, the correct values must be $u_1 \sim +135^\circ$ $u_2 \sim +45^\circ$ (correspondingly -135° , -45° or $\pm 45^\circ$, $\pm 135^\circ$, compare below).

From the fact that 400 is normal we can further conclude that u_3 (for O_I) and x (for O_{II}) must have values near to 45° or 135° . 400 and 440 show that $u_3 \sim 45^\circ$, $x \sim 135^\circ$.

Starting from the approximate values: 135° , 45° , 45° , 135° for the 4 parameters u_1 , u_2 , u_3 , x we find the best agreement between observed and calculated *F*-values for:

$$u_1 = 130^\circ \quad u_2 = 38^\circ \quad u_3 = 135^\circ \quad x = 45^\circ$$

The probable errors are the same as for the parameters in the *c*-direction.

Apparently we have now found the only values of the 9 parameters which satisfy our observations for the zones *hk*0 and 0 kl . This is true only with some limitations. If namely $u_1 u_2 u_3$ satisfy the *hk*0 spectra, the same must be the case for $\bar{u}_1 \bar{u}_2 \bar{u}_3 \bar{x}$, $u_1 + 180^\circ$ $u_2 + 180^\circ$ $u_3 + 180^\circ$ $x + 180^\circ$ and $180^\circ - u_1$ $180^\circ - u_2$ $180^\circ - u_3$ $180^\circ - x$. The *h*0 l spectra show however, that we have chosen the correct sets.

From the $0k0$ reflexions we found $y \sim 90^\circ$. A more thorough examination of a number of reflexions hkl gives $y = 80^\circ$ with a probable error of $\pm 5^\circ$.

The accurate determination of the 9 parameters is thus completed. The results are collected in the following table 4.

Table 4.
Parameter Values.

K	$u_1 = 130^\circ$ (364)	$v_1 = -105^\circ$ (—,292)
Cl	$u_2 = 38^\circ$ (406)	$v_2 = 61^\circ$ (,169)
O_I	$u_3 = 135^\circ$ (375)	$v_3 = 35^\circ$ (,097)
O_{II}	$x = 45^\circ$ (425) $y = 80^\circ$ (222) $z = 100^\circ$ (,278)	

The F -values calculated from these figures are given in the last columns of table 4 and 2. The lack of agreement for the reflexions 104 and 202 is not due to inaccuracy in the parameter values, but may have the following cause. In the structure the oxygen atoms are grouped 3 and 3 closely round the Cl -atoms, and the plane of these O_3 -groups is parallel to the 104 face. In such an arrangement both the oxygen atoms and the chlorine atoms must show a pronounced deviation from spherical symmetry. It is therefore clear that the scattering power of these atoms depends not only on the value of $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, but also on the direction of the incident beam in relation to the orientation of the group.

6. Fourier Analysis.

According to a proposal of Professor W. L. Bragg I have carried out a two dimensional Fourier analysis of the electron distribution in $KClO_3$. All necessary formulae as well as a description of the general method of calculation are given in a paper of W. L. Bragg¹⁾ to which I refer for a closer information.

I have examined the electron distribution projected on the 040 plane. The electron density, ρ , is then given by the Fourier series:

$$ac \sin \beta \cdot \rho = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} F_{(h0l)} \cos \left(\frac{2\pi hx}{a} + \frac{2\pi lz}{c} \right)$$

As $F_{h0l} = F_{\bar{h}0\bar{l}}$ and $F_{000} = Z$, the total number of electrons in the unit cell (i.e. 420) we get:

1) Pr. Roy. Soc. A. **123**, 537, 4926.

$$ac \sin \beta \cdot \rho = Z + 2 \sum_1^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} F_{h0l} \cos \left(\frac{2\pi hx}{a} + \frac{2\pi lz}{c} \right) \\ + 2 \sum_1^{+\infty} F_{00l} \cos \frac{2\pi lz}{c}$$

F_{h0l} is the structure amplitude for reflexion $h0l$.

The electron distribution is given by an infinite series; but due to the decrease in scattering power the series will converge rather rapidly. In the present case this decrease was made even more pronounced by the considerable effect of the heat motions. Thus reflexions $h0l$ could be measured only up to about $\frac{\sin \theta}{\lambda} = .7$. Reflexions occurring above this

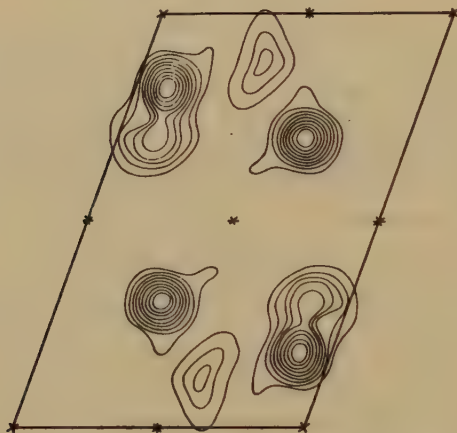


Fig. 4. Fourier diagram of the $KClO_3$ -structure projected on the b -face.

limit must necessarily have very small amplitudes, so we get a very good approximation by ending the Fourier series at a point corresponding to $\frac{\sin \theta}{\lambda} = .7$. But it is essentiell that the series is complete up to this value.

As I have previously mentioned all intensities except those of the $00l$ spectra had to be measured by reflexion through a slip parallel to the c -face. The zone axis $[040]$ was thus not perpendicular to the plane of the slip. This resulted in some of the reflecting planes being so situated that the beam did not pass through the slip, so the intensity of these reflexions could not be transformed into absolute measure. Professor Bragg therefore suggested the use of the calculated F -values for such reflexions in the Fourier calculation. This way of getting over the difficulty is justified by the fact that there are very few such planes

and that the agreement between observed and calculated F -values is good.

In inserting the observed F -values in the Fourier series they were given the signs of the calculated ones.

Fig. 4 shows the results of the calculation. Conture lines are drawn through points with the same value of ρ ($ac \sin \beta \cdot \rho = 100, 200$ and so on). To facilitate the understanding of the diagram I have in Fig. 2 drawn a projection of the structure on the b -face.

From the diagram we get accurate values for all parameters except y . Taking the "centre of gravity" for the electron density as the centre of the atom we get:

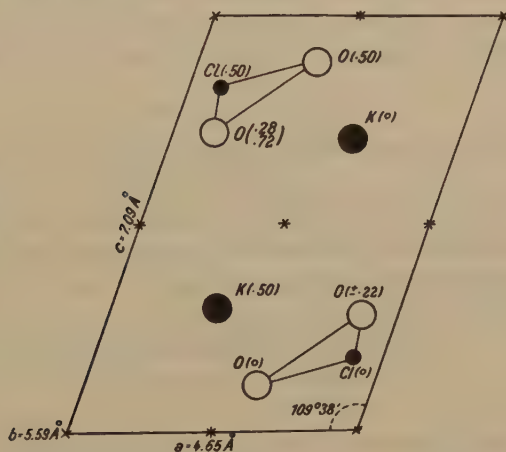


Fig. 2. Atomic positions of the $KClO_3$ -structure projected on the b -face.

Table 5.

	Fourier	Trial and error		Fourier	Trial and error
u_1	132° (,366)	130° (,364)	v_1	-107° (—,298)	-105° (—,292)
u_2	38° (,406)	38° (,406)	v_2	63° (,475)	64° (,469)
u_3	146° (,405)	135° (,375)	v_3	40° (,144)	35° (,097)
x	50° (,439)	45° (,425)	z	100° (,278)	100° (,278)

These figures are more accurate than those found in the usual trial and error method and will therefore be adopted as the correct ones. The difference between the two sets is however, small.

I have tried to count up the electrons under the "peaks" of fig. 4 and I got the following results:

Under peak corresponding to	1 <i>K</i>	atom	17,4	electrons
" "	" 1 <i>O</i>	"	8,2	"
" "	" 1 <i>Cl</i> + 2 <i>O</i>	"	30,7	"

I do not find it justified, however, to draw final conclusions from these figures, as I have based my calculation not entirely on observed *F*-values, but also used some calculated ones. My results are, however, in accordance with W. L. Braggs for diopside in so far as they indicate less than 40 electrons for oxygen.

We are on the safe side when we say that the oxygen atoms in the Fourier diagrams hitherto made have got less than 40 electrons but we need more experimental data to extend this result to the oxygen atom in the lattice, i. e. to go from our image to the object itself. It is a well proved fact that the *F*-curve of oxygen decreases very rapidly with increasing $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. In calculating the Fourier diagrams we use, however, very few observations which correspond to a very small value of $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. This lack of observations for small $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ may cause the electron density of oxygen to be imperfectly represented when the density distribution is calculated by means of Fourier series.

7. Discussion of the Structure.

The atomic arrangement is easily deduced from the projection in fig. 2.

Each potassium atom is surrounded by 9 oxygen atoms.¹⁾ The atomic distances are:

$$K - O_I = 2,84 \text{ \AA} \text{ (1 atom), } 3,42 \text{ \AA} \text{ (2 atoms)}$$

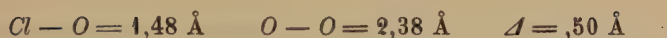
$$K - O_{II} = 3,09 \text{ \AA} \text{ (2 atoms), } 2,73 \text{ \AA} \text{ (2 atoms), } 2,86 \text{ \AA} \text{ (2 atoms).}$$

The mean value of the *K* — *O* distances is thus 2,94 Å. In the *KBrO*₃-structure, where the coordination number for *K* is 9 too, the author found *K* — *O* = 2,96 Å as the mean distance.²⁾

Each chlorine atom is surrounded by 3 oxygen atoms, 1 *O_I*-atom at a distance 1,60 Å and 2 *O_{II}*-atoms at a distance 1,42 Å. The coordination is, however, unsymmetrical, the *Cl* atom having a distance of 1,50 Å from the plane of the oxygen atoms. The *O* — *O* distances are: 2,33 Å for *O_I* — *O_{II}* and 2,48 Å for *O_{II}* — *O_{II}*. The mean values characterising the *ClO*₃-group are thus:

1) From crystallochemical considerations the coordination number 9 for *K* in *KClO*₃ was predicted by the author. Videnskapsselsk. Skr. No. 4, 445, 1928.

2) Videnskapsselsk. Skr. No. 4, 90, 1928.



For a further discussion of the results concerning the ClO_3 -group see the following paper on $NaClO_3$.

8. Some Properties of the $KClO_3$ -Crystals and their Connection with the Atomic Arrangement.

X-ray analysts pay usually very little intention to the relation between the atomic arrangement and properties of the macroscopic crystals such as cleavage, development of faces and twinning, properties which are governed by the atomic arrangement. Our knowledge about these relations is therefore comparatively small, although the existing material of X-ray data is sufficiently large to enable detailed investigations with this object.

The Similarity between $KClO_3$ and Calcite.

A close resemblance between Calcite and $KClO_3$ is reported by the crystallographers. This analogy in the properties of the macroscopic crystals is so pronounced, that it necessarily must be due to a similarity in atomic arrangements. The following table shows that this analogy really exists also in the crystal structures. (Calcite is treated as monoclinic to facilitate the understanding.)

	$KClO_3$	Calcite
a, b, c	4,65, 5,59, 7,09	4,01, 4,94, 6,36
β	109° 38'	107° 46'
$a : b : c$,832 : 1 : 1,269	,844 : 1 : 1,288
$u_1 v_1$,37, —, 30	,25, —, 25
$u_2 v_2$,11, —, 18	,25, —, 25
$u_3 v_3$,41, —, 11	,40, —, 10
xyx	,14, ,22, ,28	,18, ,22, ,32

The differences in the axial lengths and the angle β are very small. The table shows further that the positions of the oxygen atoms are almost the same in the two crystals, while there is a bigger difference in the positions of the cations.

In Calcite Ca is surrounded by 6 oxygen atoms and carbon lies in the plane of the 3 oxygen atoms. K^+ is now bigger than Ca^{+2} (apparent radii in Rocksalt lattices 1,33 Å and 1,06 Å) and has therefore a tendency to have a coordination number bigger than 6. At the same time it would appear that the ClO_3 -group is stable when chlorine is

moved out of the plane of the oxygen atoms. These two cooperating effects lower the symmetry from trigonal to monoclinic without destroying the general principles marshalling the arrangement of Calcite. The requirements of the K^+ and Cl^{+5} ions are satisfied mainly through a small displacement of these atoms out of the Ca and C -positions in the Calcite structure while the arrangement otherwise remains practically unaltered.

c (004) and m (110) in $KClO_3$ correspond to the cleavage rhombohedron in Calcite, and $KClO_3$ -crystals show excellent cleavage parallel to these faces. As in Calcite the cleavage is due to the weakness of bonds perpendicular to the cleavage. In $KClO_3$ there exist parallel to (004) (comp. fig. 2) and (110) layers of thickness 2,8 Å containing no atoms.

The fact that c (001) in $KClO_3$ is usually better developed than m (110) (tabular crystals \parallel (004)) may perhaps be explained in the following way: By the distortion from trigonal arrangement the potassium atoms are moved up to the same plane parallel to c which contains two of the O -atoms of the ClO_3 -group. This plane is thus heavily loaded with atoms, and I have already mentioned that the next layer parallel to c is 2,8 Å apart. The velocity of crystallization perpendicular to c must therefore be very small.

The very close similarity between the oxygen arrangements in Calcite and $KClO_3$ naturally results in a close agreement in optical properties as the following figures show:

Calcite		$KClO_3$ ¹⁾	
$\varepsilon = 1,486$		$\alpha = 1,440$	
$\omega = 1,658$		$\beta = 1,517, \gamma = 1,524$	
		$2V = 26^\circ 45'$. <i>Ac. Bx</i> $56^\circ 10'$ forward	
		in obtuse angle β ; i. e. almost coinciding	
		with the direction of the pseudo trigonal axis.	
$R\omega = 13,34$	$R\varepsilon = 10,37$	$R_{\frac{\beta+\gamma}{2}} = 16,06$	$R\alpha = 13,08$
$\Delta R = 2,94$			$\Delta R = 2,98$

W. L. Bragg²⁾ has pointed out that the value of ΔR in Calcite structures is mainly governed by the distance $O - O$ in the O_3 -group. $\Delta R = 3,0$ thus corresponds to $O - O = 2,2$ Å. With increasing $O - O$ distance ΔR decreases rapidly. The value $O - O$ thus obtained for the

¹⁾ The optical constants are determined by Miss Porter, Cambridge.

²⁾ Pr. Roy. Soc. **105**, 370, 1924; **106**, 346, 1924.

ClO_3 -group from the refractivity data does not, however, agree well with the value 2.4 \AA which we found from the X-ray analysis. This discrepancy disappears, however, if we make the very plausible assumption that Cl^{+5} has got a specific refractivity which cannot be neglected compared with that of oxygen. (In the CO_3 -group it is justifiable to leave the carbon atom out of consideration.)

The position of the acute bisectrix as it is given above can be deduced from the structure. The plane of the O_3 -groups in the structure I have found is almost perpendicular (89°) to the direction of the ac. bx. determined by Miller⁴⁾ and Miss Porter.

Twinning.

$KClO_3$ frequently forms twins with $c(001)$ as twinning plane. This property is also readily explained from the structure. It is characteristic of twinned crystals that the change in arrangement when passing from one individual to the other is not abrupt, i. e. that we with close approximation can consider the arrangement in one individual as a continuation of the arrangement in the other. This means that a possible twinning plane is a pseudo symmetry plane or a pseudo glide plane. In $KClO_3(001)$ is a pseudo glide plane. The K , Cl and O_{II} atoms lie with close approximation on planes perpendicular to c passing through the centres of symmetry. The only change which occurs when we cross the boundary is therefore in the arrangement of the O_I -atoms.

Summary.

$KClO_3$ crystallizes monoclinic holohedral. The dimensions of the cell containing 2 molecules are:

$$a = 4,647 \pm ,004 \text{ \AA} \quad b = 5,585 \pm ,005 \text{ \AA} \quad c = 7,085 \pm ,007 \text{ \AA} \\ \beta = 109^\circ 38' \pm 5'$$

Calculated density 2,28. The space group is C_{2h}^2 . 2 K , 2 Cl , 2 O in positions (uov) $(\bar{u} \frac{1}{2} \bar{v})$ with respective parameters $u_1 v_1$, $u_2 v_2$, $u_3 v_3$. 4 O in (xyz) $(x\bar{y}z)$ $(\bar{x}y + \frac{1}{2}\bar{z})$ $(\bar{x} \frac{1}{2} - y\bar{z})$. Accurate parameter values were determined from a twodimensional Fourier analysis.

$$u_1 = ,366 \quad u_2 = ,106 \quad u_3 = ,405 \quad x = ,139 \quad y = ,222 \\ v_1 = -,298 \quad v_2 = ,175 \quad v_3 = ,111 \quad z = ,278$$

Assumptions concerning atomic dimensions or existence of groups were not introduced, the deduction of the structure being based entirely on absolute intensity measurements.

4) Trans. Cambr. Phil. Soc. 7, 244, 484 .

Potassium is surrounded by 9 oxygen atoms with a mean distance 2,94 Å. 3 oxygen atoms are unsymmetrically situated around chlorine, forming a ClO_3 -group, which is characterized by the following (mean) figures: $Cl - O = 1,48$ Å; $O - O = 2,38$ Å; Δ (being the displacement of Cl out of the O_3 -plane) = ,50 Å.

Optical properties, cleavage, twinning and the similarity to Calcite are explained by the structure.

In conclusion I wish to express my sincere thanks to Professor W. L. Bragg F. R. S. and Professor Dr. V. M. Goldschmidt for their kindness and the interest they have taken in my work during the time I have been working on the structure at first in Oslo and later in Manchester. For helpfull advice I am also indebted very much to Mr. J. West Manchester.

Manchester, Physical Laboratories of the University April 1929.

Received June 22^d, 1929.

XXVIII. The Crystal Structure of Sodium Chlorate.

By

W. H. Zachariasen (Oslo, p. t. Manchester).

(With 3 figures.)

1. Introduction.

Through the determination of the atomic arrangement of Potassium Chlorate, $KClO_3$, described in the preceding paper, information about the shape and the dimensions of the ClO_3 -group was obtained. In order to be able to test and complete these results, Professor W. L. Bragg proposed me to carry out an accurate determination of the structure of Sodium Chlorate. This compound crystallizes isometric tetartohedral. Several attempts to determine the atomic arrangement have been made¹⁾, but they have lead to very different results. It was therefore thought advisable to carry out the investigation right from the beginning without depending on previous results. The results finally obtained agree, however, very closely with those of Dickinson and Goodhue.

2. The Observations.

The method used is that of absolute intensity measurements with the Bragg ionization spectrometer. It is dealt with in detail in a paper of W. L. Bragg and J. West²⁾, to which references often will be made. (In the following this paper will be referred to as B. and W.)

I based my deduction of the stucture on the following observations:

I. Absolute intensities of the $h00$ reflexions up to 42,00 measured from the cube face of a big crystal.

The observed intensity is in this case given by the expression:

$$e' = \frac{Q}{2\mu} \text{ where } Q = \left(N \frac{e^2}{mc^2} F \right)^2 \lambda^3 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin 2\theta}$$

and $\mu = \mu_0 + gQ$, μ_0 being the linear absorption coefficient of the crystal and g the extinction coefficient.

1) Kolkmeijer, Bijvoet, Karssen, Pr. Roy. Amsterdam **23**, 644, 1924. — Dickinson, Goodhue, J. Am. Chem. Soc. **43**, 2045, 1924. — Vegard, Z. Phys. **12**, 289, 1922; Videnskapsselskr. Nr. 46, 1922. — Wulff, Z. Krist. **57**, 490, 1922. — Kiby, Z. Phys. **17**, 243, 1923. 2) Z. Krist. **69**, 448, 1928.

Table 1.
Reflexions from Face.

$h\ 00$	$\sin \theta$	$q' \cdot 10^6$	$\pm F \text{ corr.}$
200	,1077	94	59
400	,2154	4,7	43,0
600	,3231	41,7	26,5
800	,4308	3,0	45,8
10,00	,5383	ca. 0,5	ca. 7
12,00	,6462	0,7	10

Table 2.
Reflexions through Slip.

$h\ k\ 0$	$\sin \theta$	$q' \cdot 10^6$	$\pm F \text{ corr.}$	$h\ k\ 0$	$\sin \theta$	$q' \cdot 10^6$	$\pm F \text{ corr.}$
110	,0762	6,8	10,3	540	,3448	5,8	21,9
200	,1077	37,5	61	450	,3448	0	0
210	,1204	0	0	630	,3642	0,7	7,9
120	,1204	34,2	56	360	,3642	0	0
220	,1530	2,3	8,6	710	,3808	0	0
310	,1703	3,8	11,8	170	,3808	4,2	10,7
130	,1703	4,0	12,1	550	,3808	0,5	6,9
320	,1942	6,8	16,8	640	,3883	0,7	8,3
230	,1942	0,4	4,1	460	,3883	0,7	8,3
400	,2154	3,4	12,6	720	,3920	2,4	14,4
410	,2220	4,7	9,0	270	,3920	0,4	6,3
140	,2220	7,5	18,9	730	,4101	0	0
330	,2285	3,0	12,1	370	,4101	0,8	9,2
420	,2408	4,9	16,0	650	,4206	0	0
240	,2408	0	0	560	,4206	0	0
430	,2692	3,3	13,9	800	,4308	1,9	14,5
340	,2692	0	0	810	,4342	0,5	7,1
510	,2746	0	0	180	,4342	4,6	13,5
150	,2746	4,5	16,5	740	,4342	2,2	13,8
520	,2900	5,8	19,6	470	,4342	0,8	9,5
250	,2900	0	0	820	,4444	0,9	9,8
440	,3060	0	0	280	,4444	0,8	9,6
530	,3140	0	0	660	,4569	1,4	12,9
350	,3140	2,8	14,2	830	,4604	0,7	9,0
600	,3231	8,5	26,4	380	,4604	0	0
610	,3276	0	0	750	,4632	0	0
460	,3276	1,9	12,0	570	,4632	0	0
620	,3406	5,1	20,3	840	,4816	0	0
260	,3406	0,8	8,1	480	,4816	0	0

II. Absolute intensities of all possible reflexions $hk0$ up to $h^2 + k^2 = 80$, measured through a slip parallel to the cube face of the same crystal as under I. The intensity through the slip is given by:

$$I' = Qte^{-\mu t} \quad t = \frac{1}{\cos \theta} \cdot t_0$$

t_0 is the thickness of the slip.

The length of the edge of the unit cube containing 4 molecules of NaClO_3 was found to be $a = 6,570 \pm ,006 \text{ \AA}$. From the table given in B. and W. we find $\mu_0 = 43,0$, for the $\text{MoK}\alpha$ -radiation used. The slip had a thickness $t_0 = ,0835 \text{ cm}$. The extinction coefficient g was determined by the direct method described in B. and W. The intensity of the 200-reflexion was measured through the slip for $t_0 = ,179, ,138, ,121, ,1045$ and $,0835 \text{ cm}$. Plotting $\log (I'/I)$ against t the points were found to lie on a straight line, whose slope measured the effective absorption coefficient $\mu_0 + gQ$. The measurements gave $g = 2,7 \cdot 10^3$.

The observed intensities are compiled in the usual way in the tables 1 and 2. In the 4th column are given the F -values, calculated from the observed intensities by means of the data given above. The F -values of the $h00$ -reflexions are obtained in two different ways, both by reflexion from an extended face and by reflexion through a slip. The close agreement between the two sets proves the accuracy of the method.

3. The Space Group.

External symmetry and physical properties place NaClO_3 in the tetartohedral class of the isometric system. As the underlying lattice is simple cubic and as no odd order reflexions of $h00$ are observed, the space group is T^4 . The positions of this space group are:

4 equivalent positions:

$$(uuu) \left(u + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - u \bar{u}\right) (\bar{u}u + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - u) \left(\frac{1}{2} - u \bar{u}u + \frac{1}{2}\right)$$

12 equivalent positions:

$$\begin{aligned} (xyz) & \left(x + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - y \bar{z}\right) (\bar{x}y + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - z) \left(\frac{1}{2} - x \bar{y} z + \frac{1}{2}\right) \\ (yzx) & \left(y + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - z \bar{x}\right) (\bar{y}z + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - x) \left(\frac{1}{2} - y \bar{z} x + \frac{1}{2}\right) \\ (zxy) & \left(z + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - x \bar{y}\right) (\bar{z}x + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - y) \left(\frac{1}{2} - z \bar{x} y + \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

Sodium and chlorine are in positions with one degree of freedom. From considerations of stability and atomic distances we must assume the oxygen atoms to be structurally equivalent and in positions with 3 degrees of freedom. The expression for the structure amplitude of the $hk0$ reflexions takes the following forms: [In order to obtain no imaginary values the origin was moved to the point $(-\frac{1}{4}00)$]:

I. h even, k even:

$$F_{hk0} = 4 \cos \frac{h}{4} [Na \cos hu \cos ku + Cl \cos hv \cos kv \\ + O (\cos hx \cos ky + \cos hx \cos kx + \cos hy \cos kz)] \\ F_{hk0} = F_{\bar{h}\bar{k}0} = F_{h\bar{k}0} = F_{\bar{h}k0}$$

II. h odd, k odd:

$$F_{hk0} = -4 \sin \frac{h}{4} [Na \sin hu \cos ku + Cl \sin hv \cos kv \\ + O (\sin hx \cos ky + \sin hx \cos kx + \sin hy \cos kz)] \\ F_{hk0} = F_{\bar{h}\bar{k}0} = F_{h\bar{k}0} = F_{\bar{h}k0}$$

III. h even, k odd:

$$F_{hk0} = -4 \cos \frac{h}{4} [Na \sin hu \sin ku + Cl \sin hv \sin kv \\ + O (\sin hx \sin ky + \sin hx \sin kx + \sin hy \sin kz)] \\ F_{hk0} = F_{\bar{h}\bar{k}0} = -F_{h\bar{k}0} = -F_{\bar{h}k0}$$

IV. h odd, k even:

$$F_{hk0} = -4 \sin \frac{h}{4} [Na \cos hu \sin ku + Cl \cos hv \sin kv \\ + O (\cos hx \sin ky + \cos hx \sin kx + \cos hy \sin kz)] \\ F_{hk0} = F_{\bar{h}\bar{k}0} = -F_{h\bar{k}0} = -F_{\bar{h}k0}$$

4. The F -Curves.

The F -curves used are given in table 3. Those for Na^+ and Cl^{+5} are derived from the values obtained for Rocksalt at room temperature¹⁾, allowing for the fact that chlorine in the present case is pentavalent (compare the preceding paper p. 505). The F -curve for oxygen is that one used for $KClO_3$.

Table 3. F -Curves.

$\sin \theta$,05	,40	,45	,20	,25	,30	,35
Na^+	9,6	8,5	7,4	5,8	4,6	3,6	2,8
Cl^{+5}	44,7	44,0	9,8	8,3	7,0	5,9	5,0
O^{-2}	8,8	6,0	3,7	2,4	4,6	4,0	,6
ΣF	483,6	448,8	443,2	85,2	65,6	50,0	38,4
$\sin \theta$,40	,45	,50	,55	,60	,65	
Na^+	2,0	4,5	4,4	,8	,7	,6	
Cl^{+5}	4,2	3,5	2,9	2,4	2,0	4,6	
O^{-2}	,4	,2	—	—	—	—	
ΣF	28,4	24,8	46,0	42,8	40,8	9,2	

1) Pr. Roy. Soc. 123, 537, 1929.

5. Determination of the Parameters for Sodium and Chlorine.

For reflexions occurring at large glancing angles the influence of oxygen can be neglected. 660 is nearly normal. Consequently $\cos 6u$ and $\cos 6v$ are very near to ± 1 . As 600 is very strong, $\cos 6u$ and $\cos 6v$ must have the same sign. The correct values of u and v consequently have to be selected from 0° , $\pm 60^\circ$, $\pm 120^\circ$ and 180° or from $\pm 30^\circ$, $\pm 90^\circ$, $\pm 150^\circ$. Trying all possible combinations it is readily found that only $u \sim +30^\circ$, $v \sim +150^\circ$ gives agreement with the observed figures. A more thorough examination of reflexions with large glancing angles leads to:

$$u = 23^\circ \qquad v = 150^\circ$$

the accuracy being $\pm 2^\circ$.

Now we could go on and fix the parameters xyz for the oxygen atoms in the usual way. This I have done, and I have been able to show that the parameters can be determined uniquely. It would, however, require too much space to give these deductions here. We will therefore use another and much more elegant method. In the present case it is possible to fix the oxygen positions with the greatest accuracy quite uniquely and, what is more valuable, directly, by using the two-dimensional Fourier analysis.

6. Twodimensional Fourier Analysis.

The general principles for a twodimensional Fourier analysis are dealt with in detail in a paper of W. L. Bragg¹⁾, to which I refer for a closer description.

It is generally said that a Fourier analysis of the electron density distribution can be carried out only if the structure has a centre of symmetry. That, however, is true only for a threedimensional analysis. For twodimensional analysis it is sufficient that the projection of the structure on some plane or other has a symmetry centre. Sodium chlorate is such a case. Although the structure has no centre of symmetry Fourier analysis is made possible by the fact that twofold axes are present in the projection of the structure on the cube face.

The density of diffracting matter ρ in the projection is given by the function:

$$a^2 \rho = \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} F_{hk0} \cos \left(\frac{2\pi hx}{a} + \frac{2\pi ky}{a} \right)$$

F_{000} is equal to the total number of electrons in the unit cell Z , in the present case consequently 208. If h and k both are even or both odd, we have: $F_{hk0} = F_{\bar{h}\bar{k}0} = F_{h\bar{k}0} = F_{\bar{h}k0}$; on the other hand if one

index is even and the other odd, we get $F_{hk0} = F_{\bar{h}\bar{k}0} = -F_{h\bar{k}0} = -F_{\bar{h}k0}$. Further we have to remember that $F_{h00} = -F_{0h0}$. Inserting these equations in the expression for ρ , we get a more convenient form for the calculation, namely:

$$\begin{aligned} a^2 \rho = & Z + 2 \sum_2^{+\infty} F_{h_1 0 0} \cos \frac{2\pi h_1 x}{a} - 2 \sum_2^{+\infty} F_{h_1 0 0} \cos \frac{2\pi h_1 y}{a} \\ & + 4 \sum_1^{+\infty} \sum_1^{+\infty} F_{h_1 k_1 0} \cos \frac{2\pi h_1 x}{a} \cdot \cos \frac{2\pi k_1 y}{a} \\ & - 4 \sum_1^{+\infty} \sum_1^{+\infty} F_{h_2 k_2 0} \sin \frac{2\pi h_2 x}{a} \cdot \sin \frac{2\pi k_2 y}{a} \end{aligned}$$

where $h_1 k_1$ are both even or both odd, $h_2 k_2$ one even and one odd integer.

The calculation depends in the first place on the numerical values of the structure amplitudes, which we obtain from the absolute intensity measurements, and in the second place on the signs of the structure amplitudes which we in general can obtain only if we know the structure, at least approximately. In the present case two parameters have been determined in the usual "trial and error" method, so we know the structure as far as sodium and chlorine are concerned. In the following I will show that this knowledge enables us to tell the sign of all observed amplitudes save three or four. And the remaining amplitudes where the sign cannot definitely be given are all small, so they can only introduce errors in the calculation which are less than the experimental error in the observed figures.

If we calculate the contribution from sodium and chlorine for every amplitude and compare these values with the maximum contribution of oxygen, we find that all amplitudes save those for 110, 340, 430, 320, 230 and 440 necessarily must have the same sign as the contribution from chlorine or sodium, which we know. Now the expression for the contribution from oxygen has such a form (compare p. 520) that it is very difficult with any values of xyz , to obtain so big effect from oxygen that beyond the neutralizing of the *Na* and *Cl* contribution, an amplitude of considerable height is produced with sign opposite to that of the *Na*, *Cl* contribution. It is therefore not unlikely that the signs of the remaining six amplitudes also are the same as those for the cation contribution, but it is in the same time not impossible that the signs are opposite for some of the amplitudes. A trial showed that this might be the case for at most 4 of them. We will, however, assume that the signs remain unaltered for these 6 amplitudes also, when taking

the oxygen effect into account; the error introduced is negligible. Finally it is to be noticed that several reflexions are found absent for which the contribution from *Na* and *Cl* is considerable. This, of course, means that the oxygen effect for these reflexions is taken into account in our calculation.

The distribution of electron density calculated in the manner outlined in the paper of W. L. Bragg (*loc. cit.*) and on the basis of the considerations given above, showed maxima of density in the following points:

1. Symmetrical "peak" of maximum height 1420 in position corresponding to $x = +150^\circ$ $y = +150^\circ$. Is due to a chlorine atom.
2. Oblong "peak" of maximum height 970 in position corresponding to $x = 27^\circ$ $y = 17^\circ$. The oblongness indicates the presence of 2 atoms, one of which must be the sodium atom at $x = 23^\circ$ $y = 23^\circ$. The other atom, thus partially hidden under the *Na* atom must be one of the 3 oxygen atoms.
3. Symmetrical "peak" of maximum height 440 in position corresponding to $x = 109^\circ$ $y = 243^\circ$. This can only be accounted for as due to an oxygen atom.
4. Unsymmetrical "peak" (The unsymmetry obviously due to partial overlapping of the neighbouring sodium and chlorine peaks) of maximum height 520 in position corresponding to $x = 180^\circ$ $y = 112^\circ$. It must be described to the presence of an oxygen atom.

No other maxima are present, so we have consequently obtained the correct number of atoms. The positions of the oxygen maxima will be seen to correspond to the following values of the parameters xyz : $x = 110^\circ$ $y = 245^\circ$ $z = 180^\circ$. We can now calculate the oxygen contribution and test the doubtful signs of the six amplitudes 140, 340, 130, 320, 230 and 440. We then find that we have got the correct signs for all of them save 130, and we can thus correct in our results for this fault.

The distribution of electron density so obtained is given in fig. 4. The curves connect points with the same value of $a^2\rho$ (namely 100, 200 and so on). The positions of the different atoms are easily seen by comparison with fig. 2. The contour lines often seem to assume curious forms; but it will be noticed that the unsymmetrical distribution is due to the presence of neighbouring atoms, i. e. to the overlapping of the electron density of the next atom in the projection. That the resulting picture of the distribution is very accurate is indicated by the fact that we do not get negative values for the density. There are as a matter of fact some spots with negative values, but their sum corre-

sponds to a negative value of less than ,6 electron, which, of course, is quite negligible as compared with the positive values corresponding to 208 electrons.



Fig. 1. Fourier diagram of the NaClO_3 -structure projected on a cube-face.

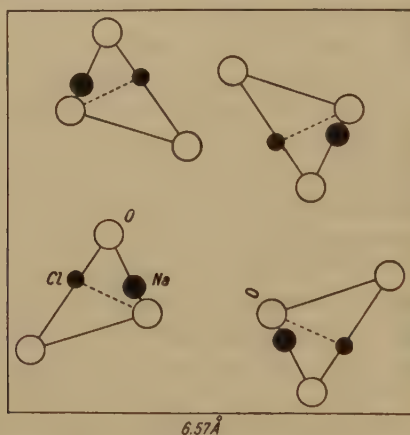


Fig. 2. Atomic positions of the NaClO_3 -structure in the projection on a cube-face.

From the diagram (fig. 1) we derive the following set of values for the 5 parameters:

$$\begin{array}{l} \text{Na} \quad u = + 23^\circ : ,064 \\ \text{Cl} \quad v = + 150^\circ : ,417 \\ \left\{ \begin{array}{l} x = + 109^\circ : ,303 \\ y = + 213^\circ : ,592 \\ z = + 180^\circ : ,500 \end{array} \right. \end{array}$$

F -values calculated with these figures are given in table 4.

Table 4.
Calculated F -values.

$h k 0$	Na	Cl	O	$F_{calc.}$	$\pm F_{obs.}$
440	-12,8	+19,4	+ 6,7	+13,3	10,3
200	-22,8	-24,8	-13,6	-58,2	64
240	+ 8,6	-18,3	+ 6,2	- 3,5	0
420	-24,4	-34,8	- 5,9	-59,4	56
220	-13,3	- 9,7	+ 9,8	-13,2	8,6
340	+22,4	-34,5	+17,4	+ 8,3	14,8
430	- 3,6	0	- 8,4	-12,0	12,4
320	+ 6,4	0	+14,4	+20,5	16,8
230	+15,8	-29,4	+ 6,3	- 7,3	4,4
400	- 0,8	-15,8	+ 4,8	-14,8	12,6
410	- 8,4	+13,5	+ 4,4	+ 9,5	9,0
440	-19,9	-23,4	+10,2	-33,4	18,9
330	+ 7,0	0	+ 7,3	+14,3	12,4
420	- 2,0	- 7,2	- 9,8	-19,0	16,0
240	+ 2,0	+ 7,2	- 8,5	+ 0,7	0
430	-14,4	+22,8	+ 5,4	+13,8	13,9
340	+ 6,0	0	- 5,4	+ 0,6	0
540	-13,7	+14,4	- 4,7	- 4,3	0
450	+ 6,6	-14,4	- 7,6	-12,4	16,5
320	+ 4,6	+18,3	+ 1,4	+24,3	19,6
250	+10,0	-10,6	+ 0,8	+ 0,2	0
440	0	+ 5,8	- 2,2	+ 3,6	0
530	- 4,5	0	- 0,9	- 5,4	0
350	- 5,3	+19,4	+ 4,7	+15,3	14,2
600	+ 9,8	+22,0	- 0,9	+30,9	26,4
640	+ 3,2	0	+ 4,6	+ 4,8	0
460	- 7,9	0	- 3,2	-14,1	12,0
620	+ 6,4	+10,4	+ 4,4	+20,9	20,3
260	+ 6,4	+10,4	- 4,4	+12,4	8,4
540	+ 4,9	+15,3	+ 4,4	+24,3	24,9
450	-10,5	+ 8,8	+ 0,6	- 4,4	0
630	+ 4,6	0	+ 4,8	+ 6,4	7,9
360	+ 2,5	0	+ 4,3	+ 3,8	0
740	+ 2,8	+ 7,8	- 2,7	+ 7,9	0
470	+ 3,4	- 7,8	- 2,3	- 6,3	10,7
550	+ 3,5	- 7,8	- 0,4	- 4,7	6,9
640	- 0,2	- 8,6	+ 1,3	- 7,4	8,3
460	- 0,2	+ 8,6	- 0,8	+ 7,6	8,3
720	- 6,0	-12,9	+ 2,0	-16,9	14,4
270	+ 2,4	+ 7,4	- 0,8	+ 8,7	6,3
730	+ 0,9	0	- 0,8	+ 0,4	0
370	- 6,7	+13,8	- 1,3	+ 5,8	9,2
650	+ 4,4	0	+ 0,3	+ 4,7	0
560	+ 2,0	0	- 4,5	+ 0,5	0

Table 4 (continued).

<i>h k 0</i>	<i>Na</i>	<i>Cl</i>	<i>O</i>	<i>F_{calc.}</i>	$\pm F_{obs.}$
800	- 6,8	- 7,6	0	- 14,4	14,5
810	0	- 6,6	+ 0,2	- 6,4	7,4
480	+ 0,4	+ 14,4	+ 0,1	+ 14,9	13,5
740	- 6,4	- 11,4	- 0,3	- 18,1	15,8
470	- 2,2	- 6,6	- 0,6	- 9,4	9,5
820	- 4,5	- 3,7	- 1,0	- 9,2	9,8
280	+ 4,5	+ 3,7	+ 1,0	+ 9,2	9,6
660	- 3,3	- 14,4	+ 0,8	- 16,9	12,9
320	+ 0,4	- 12,5	+ 0,4	- 11,7	9,0
380	- 0,2	0	- 1,0	- 1,3	0
750	- 0,8	- 6,2	- 0,1	- 7,1	0
570	+ 5,2	- 6,2	- 0,2	- 1,2	0
840	+ 0,2	+ 3,1	+ 0,3	+ 3,6	0
480	+ 0,2	+ 3,1	- 0,6	+ 2,7	0

A twodimensional Fourier analysis provides us with data which in some cases may enable us to get information about the number of electrons attached to different atoms. W. L. Bragg (loc. cit.) has in that way obtained very interesting results with Diopside. The diagram given in fig. 1 shows that the different atoms are not very well separated in the projection, so the counting of electrons is made very inaccurate by the fact that it is difficult to tell which fraction of the density in a certain spot belongs to the atom under consideration. It will be seen that one of the 3 oxygen atoms in the projection is situated fairly far from any other atom. For this oxygen I calculated the number of electrons to 8,3. As the "peak" for oxygen, however, is very broad, the counting necessarily must be very inaccurate. The chlorine "peak" is on the other hand exceedingly sharp, and although the electron density of this atom partially overlaps with that of the neighbouring sodium and oxygen atoms, the counting can be made fairly accurate. I found 12,0 electrons for chlorine. Of course, some error may be present due to the overlapping. On the other hand we have based our calculation on accurate intensity measurements of all possible reflexions $h k 0$ up to a very large value of $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ (the heat motion effect taken into consideration). If we take all sources of error into account, it still seems safe to claim an accuracy of less than 15% for the result obtained for chlorine. We can summarize our result in the following way: The electron density closely attached to the chlorine nucleus corresponds to 12 ± 2

electrons. The radius of the sphere containing this density is ,6 Å. (This radius, of course, includes the displacement due to the heat motion.)

As *Cl* in the $(ClO_3)^-$ group has 12 electrons if we assume the constituents ionized, our result thus indicates that it seems to be justified to operate with ions even in groups with high charged central particles.

7. Discussion of the Structure.

Each sodium atom is surrounded by 6 oxygen atoms, 3 of them at a distance 2,455 Å and 3 at a distance 2,459 Å. The oxygen atoms form a distorted octahedron round sodium, the edges of the octahedron being 2,38, 3,28, 3,33 and 3,44 Å.

Each chlorine atom is surrounded by 3 oxygen atoms forming an equilateral triangle. The distance *O—O* in this group is 2,376 Å. The distance oxygen to chlorine is 1,476 Å and the distance from the chlorine atom to the centre of the triangle formed by the oxygen atoms is $\Delta = ,480$ Å.

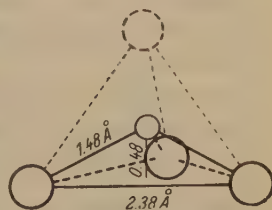


Fig. 3. The structure of the ClO_3 -group.

It is of interest to compare the figures for the ClO_3^- group with those obtained from the $KClO_3$ structure in the preceding paper.

	$KClO_3$	$NaClO_3$
<i>Cl—O</i>	$\frac{1}{3}(1,60 + 2 \times 1,42) = 1,48$ Å	1,48 Å
<i>O—O</i>	$\frac{1}{3}(2,48 + 2 \times 2,33) = 2,38$ Å	2,38 Å
Δ	$= ,50$ Å	,48 Å

From two very different structures we have thus obtained identical results for the structure of the ClO_3 group itself. The most interesting feature is the displacement of chlorine out of the plane of the 3 oxygen atoms. The author has some time ago shown that the BrO_3 group, as determined from the structure of $KBrO_3$, has the same peculiarity¹⁾. This displacement is regarded by the author as a characteristic property for the groups $(PO_3)^{-3}$, $(SO_3)^{-2}$, $(ClO_3)^{-1}$, $(AsO_3)^{-3}$, $(SeO_3)^{-2}$, $(BrO_3)^{-1}$ and $(SbO_3)^{-3}$. A very important fact I have drawn attention to in a previous paper²⁾ is the following: P^{+5} , S^{+6} , Cl^{+7} , As^{+5} are in the crystal lattices surrounded by 4 oxygen atoms forming a tetrahedron (which, of course, may be distorted to some extent). The corresponding ions P^{+3} , S^{+4} , Cl^{+5} , As^{+3} and so on have got 2 electrons more and the crystal radius must then be bigger (in the same type of coordination),

1) Videnskapsselsk. Skr. No. 4, 1928, 96 and 141.

2) Videnskapsselsk. Skr. No. 4, 1928, 141.

and we ought to expect that at least 4 oxygen atoms would surround these ions in the crystal lattice, due to the tendency to be surrounded by as many oxygen atoms as are compatible with the radius ratio. (That the coordination number is independent of the stoichiometric relations is clearly shown by the metasilicates.) However, my results show that the coordination number is only 3 and that the coordination is unsymmetrical in addition. I have suggested that this unexpected behaviour may be due to the presence of 2 excessive electrons in a thus incompleted *M* or *N* shell. This would mean that the 2 excessive electrons will give rise to polarisation effects which cause both the reduction of coordination number from 4 to 3 and the unsymmetrical coordination.

The molecular models of H_3O and NH_3 have a structure quite analogous to that of $(ClO_3)^{-1}$, $(BrO_3)^{-1}$, $(AsO_3)^{-3}$ and $(SbO_3)^{-3}$.

The amount of displacement of the cation out of the oxygen plane satisfies the equation: $\Delta = \frac{a}{\sqrt{12}}\sqrt{6}$, where *a* is the oxygen—oxygen distance in the group, as the following table of experimental data shows:

	$a = O-O$	$\Delta = \frac{a}{\sqrt{12}}\sqrt{6}$	$\Delta_{exp.}$
As_2O_3	3,28	,67	,67
Sb_2O_3	3,62	,74	,75
$KBrO_3$	2,76	,56	,56
$KClO_3$	2,38	,486	,50
$NaClO_3$	2,38	,486	,480

This empirical regularity means that the structure of these groups can be regarded as a tetrahedron of which one corner is removed. It would be of the greatest interest to attack this problem by means of the wave mechanics.

8. Previous Investigations on $NaClO_3$.

The structure of $NaClO_3$ has previously been attacked by means of the powder method (Kolkmeijer, Bijvoet, Karssen and Vegard), the ionization method (Dickinson, Goodhue) and the Laue method (Kiby).

As reflexions *hkl* and *khl* (which have different structure amplitudes) fall on the same spot in powder photographs, it is unlikely that this method could supply us with experimental data, which would enable us to attack a structure with 5 parameters. The results obtained with this method are actually quite wrong when the oxygen positions are

considered. In Laue photographs hkl and khl will be separated, but the Laue spots correspond in general so large values of $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ that oxygen has a very small effect. The proper methods to use are consequently oscillation photographs or the ionization method. As a matter of fact, Dickinson and Goodhue who worked with the ionization method found a structure essentially the same as that given in the present paper. Their results are compared with mine:

	<i>a</i>	<i>u</i>	<i>v</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Dickinson, Goodhue,	6,56	,08	,43	,30	,59	,47
Zachariasen	6,570	,064	,447	,303	,592	,500
	<i>Na—O</i>		<i>Cl—O</i>		<i>O—O</i>	\angle
Dickinson, Goodhue,	2,44	2,54	4,43	2,34		,27
Zachariasen	2,455	2,459	4,476	2,376		,480

Summary.

Sodium chlorate was analysed by the method of absolute intensities and all parameters of the structure were determined very accurately. The constants of the structure are: Symmetry cubic tetartohedral. $a = 6,570 \pm ,006 \text{ \AA}$. 4 molecules in the unit cube. Space group T^4 . 4Na in positions $4f$ (Wyckoff's notation) with parameter u , 4Cl in $4f$ with parameter v , 12O in general positions with parameters xyz .

$$u = ,064 \quad v = ,447 \quad x = ,303 \quad y = ,592 \quad z = ,500$$

The parameters u and v were determined in the usual way, xyz directly from a twodimensional Fourier analysis. Calculation of the electron distribution indicates that chlorine is present as ion Cl^{+5} .

Atomic dimensions were found to be: $Na—O = 2,46 \text{ \AA}$ with coordination number 6 for Na. $Cl—O = 4,48 \text{ \AA}$ with coordination number 3 for Cl. $O—O = 2,38 \text{ \AA}$ in the ClO_3 -group. Cl is moved $\angle = ,48 \text{ \AA}$ out of the plane of the 3 oxygen atoms.

The results concerning the ClO_3 group are dealt with.

I wish to express Professor W. L. Bragg F. R. S. my warmest thanks for his kind help and advice throughout the investigation and for his hospitality and kindness during the time I have been working in his laboratories.

Manchester, May 1929.

Received June 22th, 1929.

XXIX. Kürzere Originalmitteilungen und Notizen.

Einige Bemerkungen über die Millerschen Indizes und das Rechnen mit schiefwinkligen Achsenkreuzen.

Von N. H. Kolkmeijer in Utrecht.

(Mit 3 Textfiguren.)

1. Im schiefwinkligen Achsensystem $OXYZ$ seien a , b und c die Längeneinheiten auf den X -, Y - und Z -Achsen. Eine Ebene schneide von diesen Achsen Strecken e , f und g ab. Dann besagt die Definition der Millerschen Indizes h , k , l der Ebene:

$$h:k:l = \frac{a}{e} : \frac{b}{f} : \frac{c}{g} \quad (h, k \text{ und } l \text{ teilerfremd}). \quad (1)$$

Es seien:

$$h = \varepsilon \frac{a}{e} \quad k = \varepsilon \frac{b}{f} \quad l = \varepsilon \frac{c}{g}. \quad (2)$$

Daß dabei die Achsenabschnitte e , f , g der Ebene in den Nennern der zweiten Glieder vorkommen, mutet, zumal den wenig mathematisch Geschulten (man denke dabei z. B. an Röntgenmediziner und Geologen), einigermaßen unreell an.

2. Man wird es auch sonst wohl als angemessen empfinden, wenn man den Indizes hkl eine besser faßbare Bedeutung beilegen kann. Bekanntlich gab H. Graßmann¹⁾ eine solche, nämlich

$$h:k:l = \frac{OH_2H_3}{OE_2E_3} : \frac{OH_3H_1}{OE_3E_1} : \frac{OH_1H_2}{OE_1E_2},$$

wo $H_1H_2H_3$ die Schnittpunkte der Ebene, $E_1E_2E_3$ die Endpunkte der Längeneinheiten a , b und c auf den Achsen darstellen. Das heißt: die Indizes sind den Oberflächen der von der Ebene auf den Achsenebenen abgeschnittenen Dreiecke proportional, wenn man diese Oberflächen mit den entsprechenden »Einheitsdreiecken« der Achsenebenen mißt.

3. Es schien mir deshalb nicht belanglos, noch zwei weitere reell geometrische Bedeutungen der Indizes anzugeben. Ich traf dieselben nicht in der Literatur an. Im Gegensatz zu den Bedeutungen in 1. und 2. stehen die hier erörterten mehr mit dem Raumgitter in Beziehung. Ich begegnete denselben, als ich damit beschäftigt war, einige Vorträge für solche Hörer, wie die oben genannten, vorzubereiten. Für dergleichen Vorträge und elementare Vorlesungen scheint mir eine Behandlung des Gegenstandes wie die nachfolgende empfehlenswert.

¹⁾ H. Graßmann, Ausdehnungslehre von 1844 § 474.

4. In Fig. 1 ist OP die Normale der Ebene $V(hkl)$, welche auf den Achsen die Strecken e , f und g abschneidet. Die Achsen sind Punktreihen mit den Identitätsabständen a , b und c . Man projiziert diese a , b und c auf die Normale OP . Die Projektionen sind λ , μ und ν . Bringt man die ganze Schar der äquidistanten Ebenen (hkl) parallel V an, so liegt jeder Netzkpunkt der X -Achse in einer dieser Ebenen. Aber es wird auch Ebenen der Schar geben, welche die X -Achse zwischen den Netzkpunkten dieser Achse schneiden.

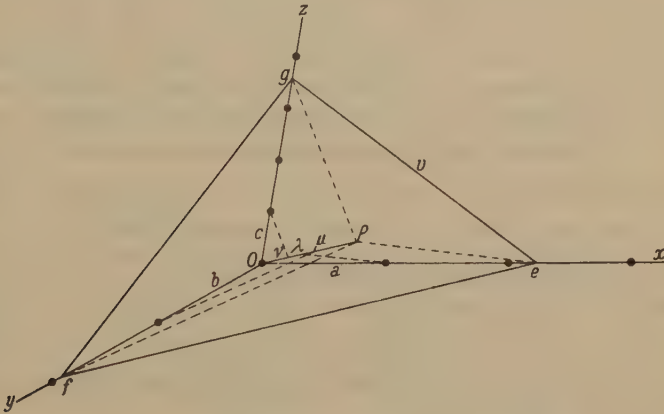


Fig. 1. Ebene $V(hkl)$; OP Normale dieser Ebene; $\lambda\mu\nu$ Projektionen der Identitätsabstände abc auf die Normale OP . V schneidet auf den Achsen Strecken efg ab.

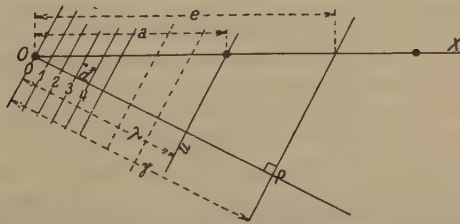


Fig. 2. Die Ebene durch die X -Achse und die Normale OP der Fig. 1. d ist die Identitätsperiode der Ebenen (hkl) auf OP . Diese Ebenen sind numeriert von 0 bis u .

Fig. 2 gibt eine Darstellung der Ebene, welche OP und die X -Achse enthält. Man sieht die Identitätsperiode d der Ebenen (hkl) auf OP . Man numeriert jetzt die Ebenen der Schar und nennt die Ebene durch O die nullte, und es habe dann die Ebene durch den Endpunkt von a die Laufnummer u (entsprechend für die Y - und Z -Achse v und w). Die Projektion λ von a auf OP ist ud ; also

$$\lambda = ud \quad \mu = vd \quad \nu = wd. \quad (3)$$

Aus ähnlichen Dreiecken ergibt sich, wenn $OP = j$

$$\lambda : j = a : e$$

oder, durch Anwendung von (2):

$$\lambda = j \frac{a}{e} = \frac{j}{\varepsilon} h \quad \mu = \frac{j}{\varepsilon} k \quad \nu = \frac{j}{\varepsilon} l. \quad (4)$$

Aus (3) und (4) findet man, daß u , v und w proportional h , k und l sind. Es läßt sich jedoch einsehen, daß sogar $u = h$, $v = k$, $w = l$ sein muß. Einerseits sind nämlich h , k und l teilerfremd. Das sollen andererseits auch u , v und w sein, denn wäre $u = im$, $v = in$, $w = io$, wo i , m , n und o ganze Zahlen sind, so wäre die Projektion δ des Fahrstrahls von O nach dem Netzkpunkte $R(pa, qb, rc)$ (p , q und r ganzzahlig) auf die Normale OP der Ebene V^1), d. h. der Abstand von O zur Netzebene durch R :

$$\delta = (pu + qv + rw)d = (pm + qn + ro)id. \quad (5)$$

Dieser Betrag könnte aber nie d sein, wenn nicht $i = 1$ wäre. Also ist

$$u = h, \quad v = k, \quad w = l. \quad (6)$$

Dadurch gehen die Formeln (3) und (5) über in

$$\lambda = hd, \quad \mu = kd, \quad \nu = ld. \quad (7)$$

$$\delta = (ph + qk + rl)d. \quad (8)$$

5. Aus den Gleichungen (6) und (7) liest man nun leicht zwei geometrische Bedeutungen der Indizes hkl ab.

Aus (6): Der auf eine Achse bezogene Index einer Ebene V ist die Laufnummer der zu V parallelen Ebene der Schar von äquidistanten Netzebenen, welche den ersten auf den Koordinatenanfang O folgenden Netzkpunkt auf der betreffenden Achse enthält — wenn man die Ebene durch O mit Null numeriert²⁾.

Aus (7): Projiziert man die auf den Achsen liegenden Identitätsperioden a , b und c auf die Normale der Netzebene V , so zeigen die Projektionen rationales Verhältnis, und zwar wie die Indizes h , k und l . Der Proportionalitätsfaktor (Projektion durch Index) ist der Identitätsperiode der Ebenenschar gleich.

Man sieht das alles deutlich in Fig. 2. Bekanntlich empfiehlt es sich, nicht nur die Normale einer Ebene, sondern jede Richtung durch das Verhältnis $h:k:l$ anzugeben. Gibt man dann überdies noch eine Länge r , so bestimmt man dadurch auch einen Punkt oder eine Ebene.

6. Neben dem Gewinn, für die Indizes eine deutlichere geometrische Bedeutung zu kennen, vermittelt diese Deutung auch eine bessere Einsicht in die Ableitung der Formeln; das ist wohl dem zuzuschreiben, daß man in dem schiefwinkligen triklinen Achsenkreuz wenigstens etwas Orthogonales anbringt.

1) Man sieht leicht ein, daß die Projektion des Fahrstrahls der Summe der Projektionen seiner Komponenten pa , qb und rc gleich ist, wenn man nicht mittels Loten, sondern mittels Ebenen projiziert.

2) Es ist ein Gewinn, daß man hier nicht — wie bei der gewohnten Definition — nur Verhältniszahlen $h:k:l$ findet, sondern die Zahlen selbst.

So gilt z. B. (8) auch noch, falls p , q und r Brüche sind. Man sieht also ohne weitere Rechnung, daß der Abstand von O bis an eine Ebene des eingeschachtelten Gitters, dessen Anfangspunkt pa , qb , rc ist, gleich $ph + qk + rl$ ist, wenn man denselben mit der Identitätsperiode der Ebenen mißt.

Um z. B. diese letztere Identitätsperiode für das rhombische System abzuleiten, braucht man nur zu bemerken, daß die Kosinus φ , χ und ψ der Winkel θ_x , θ_y und θ_z zwischen einer Richtung (h, k, l) und den Achsen sind:

$$\varphi = \cos \theta_x = \frac{\lambda}{a} = \frac{d}{a} h \quad \chi = \frac{d}{b} k \quad \psi = \frac{d}{c} l. \quad (9)$$

$$\text{Denn man findet aus} \quad \varphi^2 + \chi^2 + \psi^2 = 1 \quad (10)$$

$$1 : d^2 = h^2 : a^2 + k^2 : b^2 + l^2 : c^2. \quad (11)$$

Um das betreffende Problem für das triklone System zu lösen hat man (10) durch die dort gültige weniger einfache Beziehung [(24) siehe S. 535] zu ersetzen.

Wie die Berechnung von Abständen sich vereinfacht, so auch die Berechnung von Winkeln, wozu die Beziehungen (9) sich verwenden lassen.

7. Nun ist diese letztere Rechnung allerdings mit schiefwinkligen Achsenkreuzen wiederum wenig übersichtlich. In rechtwinkligen Systemen ist der Kosinus φ des Winkels θ zwischen zwei Richtungen, wenn die Kosinus der Winkel θ_x , θ_y , θ_z (bzw. θ'_x , θ'_y , θ'_z), welche sie mit den Achsen einschließen φ_1 , χ_1 , ψ_1 (bzw. φ_2 , χ_2 , ψ_2) ($\varphi_1^2 + \chi_1^2 + \psi_1^2 = \varphi_2^2 + \chi_2^2 + \psi_2^2 = 1$) sind:

$$\varphi = \varphi_1 \varphi_2 + \chi_1 \chi_2 + \psi_1 \psi_2. \quad (12)$$

Im schiefwinkligen System wird das, wie wir sehen werden:

$$(1 - \alpha^2 - \beta^2 - \gamma^2 + 2\alpha\beta\gamma)\varphi = (1 - \alpha^2)\varphi_1\varphi_2 + (1 - \beta^2)\chi_1\chi_2 + (1 - \gamma^2)\psi_1\psi_2 + (\beta\gamma - \alpha)(\chi_1\psi_2 + \chi_2\psi_1) + (\gamma\alpha - \beta)(\psi_1\varphi_2 + \psi_2\varphi_1) + (\alpha\beta - \gamma)(\varphi_1\chi_2 + \varphi_2\chi_1). \quad (13)$$

So gilt auch im rechtwinkligen System:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2, \quad (14)$$

im schiefwinkligen wiederum viel weniger einfach:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 + 2\alpha yx + 2\beta xz + 2\gamma xy. \quad (15)$$

Diese Formeln und alle davon abgeleiteten werden nun viel einfacher und übersichtlicher, wenn man zwei Koordinatenarten, welche im schiefwinkligen System verschieden sind, im rechtwinkligen dagegen identisch, beide zugleich in den Formeln beibehält. Man muß dann fortwährend die gegenseitigen Transformationsbeziehungen im Auge behalten. Man führt eigentlich zur Hälfte rechtwinklige statt schiefwinklige Koordinaten ein.

8. Fällt man aus einem Punkte P mit den schiefwinkligen Koordinaten x , y und z (Fig. 3) Lote auf die Achsen, so schneiden dieselben darauf Strecken ξ , η und ζ ab, welche wir Lotkoordinaten von P nennen wollen. Sie sind den kovarianten Komponenten des Vektors $O \rightarrow P^1$ verwandt.

1) Siehe P. P. Ewald, Handb. der Physik 24, 494. 1927; Kristalle und Röntgenstrahlen 1923.

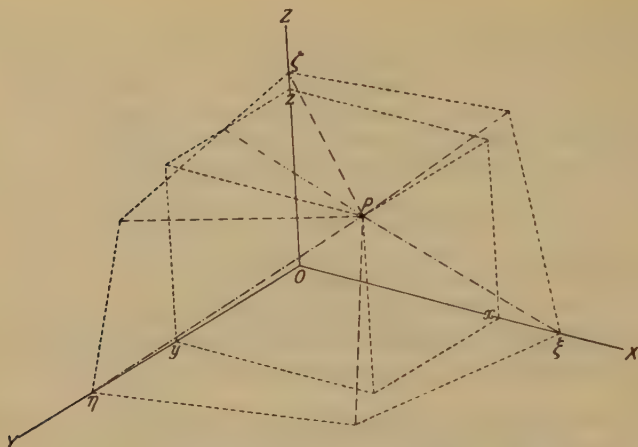


Fig. 3. Aus P mit den schiefwinkligen Koordinaten x, y und z sind Lote auf die Achsen gefällt. Die Abschnitte sind ξ, η und ζ .

Durch Projizieren des Weges $x \rightarrow y \rightarrow z$ auf die X - (bzw. Y - und Z -)Achse erhält man die einfachen Transformationsbeziehungen:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= x + \gamma y + \beta z \\ \eta &= \gamma x + y + \alpha z \\ \zeta &= \beta x + \alpha y + z \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Man verifiziert leicht, daß die umgekehrte Transformation lautet:

$$\left. \begin{aligned} Mx &= (1 - \alpha^2)\xi + (\alpha\beta - \gamma)\eta + (\gamma\alpha - \beta)\zeta \\ My &= (\alpha\beta - \gamma)\xi + (1 - \beta^2)\eta + (\beta\gamma - \alpha)\zeta \\ Mz &= (\gamma\alpha - \beta)\xi + (\beta\gamma - \alpha)\eta + (1 - \gamma^2)\zeta \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

$$\text{wo} \quad M = 1 - \alpha^2 - \beta^2 - \gamma^2 + 2\alpha\beta\gamma = \frac{J^2}{x^2 y^2 z^2} \quad (18)$$

(J ist der Inhalt des Parallelepipeds auf x, y und z).

Fügt man noch hinzu

$$\left. \begin{aligned} \xi &= r\varphi \\ \eta &= r\chi \\ \zeta &= r\psi \end{aligned} \right\} \quad (19) \quad \left. \begin{aligned} hd &= \lambda = a\varphi \\ kd &= \mu = b\chi \\ ld &= v = c\psi \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

so ist die Lösung der Aufgaben der rechnenden Kristallographie viel übersichtlicher geworden.

9. Denn es wird z. B.

$$\begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 + 2\alpha yz + 2\beta zx + 2\gamma xy \\ &= x(x + \gamma y + \beta z) + y(\gamma x + y + \alpha z) + z(\beta x + \alpha y + z) \\ &= x\xi + y\eta + z\zeta \end{aligned} \quad (21)$$

also nur wenig verwickelter als (14). (Im rechtwinkligen Achsenkreuze sind denn auch x und ξ identisch.)

Ähnlich leitet man auch eine Formel ab für den Kosinus φ des Winkels zwischen zwei Geraden, welche mit den Achsen Winkel einschließen, deren Kosinus bzw. $(\varphi_1, \chi_1, \psi_1)$ und $(\varphi_2, \chi_2, \psi_2)$ sind. Dazu schneidet man auf beiden Geraden die Längeneinheit ab und berechnet die Verbindungsgerade der Endpunkte auf zwei Weisen, einmal im Dreieck, ein anderes Mal mit (21):

$$2 - 2\varphi = (x_2 - x_1)(\xi_2 - \xi_1) + (y_2 - y_1)(\eta_2 - \eta_1) + (z_2 - z_1)(\zeta_2 - \zeta_1). \quad (22)$$

Nach (21) ist hierin

$$x_1 \xi_1 + y_1 \eta_1 + z_1 \zeta_1 = r_1^2 = x_2 \xi_2 + y_2 \eta_2 + z_2 \zeta_2 = r_2^2 = 1.$$

Also

$$2\varphi = (x_1 \xi_2 + y_1 \eta_2 + z_1 \zeta_2) + (x_2 \xi_1 + y_2 \eta_1 + z_2 \zeta_1).$$

Mit (16) sieht man gleich, daß beide Klammerausdrücke einander gleich sind. Es ist also:

$$\varphi = x_2 \xi_1 + y_2 \eta_1 + z_2 \zeta_1 = x_1 \xi_2 + y_1 \eta_2 + z_1 \zeta_2. \quad (23)$$

Diese Formel ist wiederum das Analogon von

$$\varphi = x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2 \text{ im rechtwinkligen System.}$$

10. Man leitet so z. B. sehr leicht die Formel (13) ab, indem man für (x_2, y_2, z_2) in (23) die Substitution (17) benutzt und dann (19) einführt.

Nimmt man dann in (13)

$$\varphi_1 = \varphi_2, \quad \chi_1 = \chi_2 \quad \text{und} \quad \psi_1 = \psi_2, \quad \text{so wird} \quad \varphi = 1$$

und

$$1 - \alpha^2 - \beta^2 - \gamma^2 + 2\alpha\beta\gamma = (1 - \alpha^2)\varphi^2 + (1 - \beta^2)\chi^2 + (1 - \gamma^2)\psi^2 + 2(\beta\gamma - \alpha)\chi\psi + 2(\gamma\alpha - \beta)\psi\varphi + 2(\alpha\beta - \gamma)\varphi\chi. \quad (24)$$

Das ist die Formel, welche im schiefwinkligen System an die Stelle von (10) tritt¹⁾. Mit (9) liefert dieselbe gleich die bekannte, in der Kristallberechnung viel benutzte Formel:

$$\frac{1 - \alpha^2 - \beta^2 - \gamma^2 + 2\alpha\beta\gamma}{a^2} = (1 - \alpha^2)\frac{h^2}{a^2} + (1 - \beta^2)\frac{k^2}{b^2} + (1 - \gamma^2)\frac{l^2}{c^2} + 2(\beta\gamma - \alpha)\frac{kl}{bc} + 2(\gamma\alpha - \beta)\frac{lh}{ca} + 2(\alpha\beta - \gamma)\frac{hk}{ab}. \quad (25)$$

Aus (13) folgt nun z. B. auch leicht, daß zwei Geraden einen rechten Winkel einschließen, wenn

$$0 = (1 - \alpha^2)\varphi_1\varphi_2 + (1 - \beta^2)\chi_1\chi_2 + (1 - \gamma^2)\psi_1\psi_2 + (\beta\gamma - \alpha)(\chi_2\psi_1 + \chi_1\psi_2) + (\gamma\alpha - \beta)(\psi_2\varphi_1 + \psi_1\varphi_2) + (\alpha\beta - \gamma)(\varphi_2\chi_1 + \varphi_1\chi_2). \quad (26)$$

1) Dieselbe ist auch mit (24) und (17) abzuleiten.

44. Die Ableitungen der kristallographischen Formeln¹⁾ sind bei Miller²⁾ sehr einheitlich systematisch. Ewald³⁾ hat dieselben wohl sehr konzis und in vollendeter Form gegeben. Dennoch glaube ich, daß obenstehende Betrachtungen für mathematisch weniger Geschulte Nutzen haben können.

Zusammenfassung: Es werden drei elementargeometrische Deutungen der Millerschen Indizes besprochen. Ferner wird für Winkelberechnungen in schiefwinkligen Achsen auf die Vorteile einer gleichzeitigen Verwendung von ko- und kontravarianten Komponenten der Richtungsvektoren aufmerksam gemacht und eine elementare Ableitung von Formeln hierzu gegeben.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.

(Eingegangen am 16. Mai 1929.)

Berichtigung zu der Arbeit „Isogonale Polyeder und Partikelgruppen“.

Von Tellechi Ito, z. Z. in Manchester.

I. Die in Band 70 dieser Zeitschrift auf Seite 436 im Aufsatz über »Isogonale Polyeder und Partikelgruppen« mitgeteilten Formeln, die die Beziehungen zwischen dem Flächensymbol (hkl) , den kristallographischen Konstanten a, b, c ; α, β, γ und den Goldschmidtschen Winkeln ϱ und φ ausdrücken, sind durch folgende zu ersetzen:

Allgemeiner Fall (a, b, c ; α, β, γ , kristallographische Konstanten):

$$\cos \varrho = \frac{QV\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}{\sin \gamma \sqrt{1 + P^2 + Q^2 + 2PQ \cos \alpha + 2Q \cos \beta + 2P \cos \gamma}}$$

$$\cos \varphi = \frac{kea \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}{\sin \varrho \sqrt{\left\{ \begin{array}{l} h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 c^2 a^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma \\ - 2abc[kla(\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma) + lhb(\cos \beta - \cos \gamma \cos \alpha) \\ + hkc(\cos \gamma - \cos \alpha \cos \beta)] \end{array} \right\}}},$$

wobei

$$P = \frac{hbc(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + kea \sin^2 \beta + lab(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)}{hbc \sin^2 \alpha + kea(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + lab(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}$$

$$Q = \frac{hbc(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) + kea(\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + lab \sin^2 \gamma}{hbc \sin^2 \gamma + kea(\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + lab(\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta)}$$

1) Eine schöne Zusammenstellung derselben gibt H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik. 1926. 263 und 266.

2) W. H. Miller, A Treatise on Crystallography 1839. Die ältere Literatur findet man in der Arbeit von Th. Liebisch in der Enzykl. d. exakten Wissensch. 5, 4, 7.

3) P. P. Ewald, Handb. d. Phys. 24, 191. 1927; Kristalle u. Röntgenstrahlen. 1923.

Spezielle Fälle:

Monoklin:

$$\cos \varrho = \frac{Q \sin \beta}{\sqrt{1 + P^2 + Q^2 + 2 Q \cos \beta}}$$

$$\cos \varphi = \frac{kca \sin \beta}{\sin \varrho \sqrt{h^2 b^2 c^2 + k^2 c^2 a^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 - 2 l h a b^2 c \cos \beta}}$$

wobei

$$P = \frac{kca}{hbc - lab \cos \beta}$$

$$Q = \frac{lab - hbc \cos \beta}{hbc - lab \cos \beta}.$$

Rhombisch:

$$\cos \varrho = \frac{lab}{\sqrt{h^2 b^2 c^2 + k^2 c^2 a^2 + l^2 a^2 b^2}}$$

$$\cos \varphi = \frac{ka}{\sqrt{k^2 a^2 + h^2 b^2}}.$$

Tetragonal:

$$\cos \varrho = \frac{l}{\sqrt{c^2(h^2 + k^2) + l^2}}$$

$$\cos \varphi = \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2}}.$$

Rhomboedrisch, hexagonal:

$$\cos \varrho = \frac{\sqrt{3}l}{\sqrt{4c^2(h^2 + hk + k^2) + 3l^2}}$$

$$\cos \varphi = \frac{\sqrt{3}k}{2\sqrt{h^2 + hk + k^2}}.$$

Kubisch:

$$\cos \varrho = \frac{l}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\cos \varphi = \frac{k}{\sqrt{h^2 + k^2}}.$$

II. Berichtigung zur Haupttabelle auf Seite 406:

Klasse *O*. Partialisogonalpolyeder:

$$\text{I.B. } h^2 + l^2 - 2hk = 0 \text{ anstatt } l^2 + l(h+k) - lk = 0.$$

Klasse *T*. Partialisogonalpolyeder:

$$\varrho = 71^\circ 33' 4'' - 58^\circ 16' 30'' \text{ anstatt } 60^\circ - 58^\circ 16' 30''.$$

Klasse *D*₄. Partialisogonalpolyeder:

$$\text{I.B. } c^2(h^2 - k^2) - 2l^2 = 0 \text{ anstatt } c(h^2 - k^2) - 2l^2 = 0.$$

$$\varrho = 59^\circ 3' 33'' - \text{ anstatt } 69^\circ 3' 33''.$$

Klasse C_{4v} . Totalisogonalpolyeder:

$\{\sqrt{2} + 1, 1, 1\}$ $\theta = 45^\circ - 0^\circ$, $\varrho = 90^\circ - 0^\circ$, $\varphi = 67^\circ 30'$
 anstatt $\{\sqrt{2} + 1, 1, c\}$ $\theta = 45^\circ$, $\varrho = 67^\circ 30'$, $\varphi = 60^\circ$.

Klasse D_{6h} . Dihexagonale Prismen:

$\{2, \sqrt{3} - 1, \sqrt{3} + 1, 0\}$ anstatt $\{\sqrt{2}, \sqrt{3} - 1, \sqrt{3} + 1, 0\}$.

Klasse D_6 . Partialisogonalpolyeder:

$\theta = (hk\bar{i}l) \wedge (\bar{k}i\bar{h}l) = (hk\bar{i}l) \wedge (kh\bar{i}l)$
 anstatt $\theta = (hk\bar{i}l) \wedge (i\bar{k}h\bar{l}) = (hk\bar{i}l) \wedge (kh\bar{i}l)$.

Klasse D_3 . Partialisogonalpolyeder:

Zu streichen

$$\begin{aligned} \text{I.B. } c^2(h^2 + hk - 2k^2) + 3l^2 &= 0 \\ \theta &= (hk\bar{i}l) \wedge (kh\bar{i}l) \\ &= (hk\bar{i}l) \wedge (h\bar{i}k\bar{l}) \text{ usw.} \end{aligned}$$

Eine Reihe weiterer kleinerer Berichtigungen und Verbesserungen hinsichtlich der Zahlenangaben finden sich in einer demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit über »Radienquotient und Koordinationszahl«.

Eingegangen den 23. Juli 1929.

Bücherbesprechungen.

Edelsteinkunde von Prof. Dr. Max Bauer †. 3. Auflage in Gemeinschaft mit dem Reichsverband deutscher Juweliere, Gold- und Silberschmiede vollkommen neubearbeitet von Prof. Dr. Schloßmacher. Mit ein- und mehrfarbigen Tafeln und zahlreichen Abbildungen im Text. In etwa 40 Lieferungen, bis jetzt erschienen Lieferung 1—3. Leipzig 1928. Chr. Herm. Tauchnitz.

Die ersten bereits erschienenen Lieferungen enthalten Kapitel des allgemeinen Teiles, setzen sich also mit den Methoden der Edelsteinuntersuchung auseinander. Gerade dieser Teil hat sich in den letzten Jahren sehr entwickelt. Schloßmacher sucht in möglichst gemeinverständlicher Form das Wichtigste herauszugreifen. Es werden sehr viele Apparate abgebildet und kurz beschrieben, die für physikalische Messungen brauchbar sind. Inwieweit Darstellungen über die Struktur der Kristalle, die der ganzen Anlage des Buches nach nur skizzenhaft sein können, ihre Berechtigung haben, ist schwer zu beurteilen. Sicherlich ist der Praktiker, der Liebe zu den Edelsteinen gefaßt hat, dankbar, wenn er über diese modernen Vorstellungen etwas zu lesen bekommt. Ob er sich dann ein richtiges Bild von der Kristallstruktur zu machen vermag, ist eine schwieriger zu beantwortende Frage. Schön sind die farbigen Tafeln, gemessen an der Schwierigkeit, die sich der farbigen Reproduktion von Edelsteinen darbietet. Unzweifelhaft wird das Werk auch in der neuen Auflage seinen Zweck erfüllen. Ein Gesamturteil sei erst nach Abschluß versucht; vorläufig genügt es, auf die Neuerscheinung gebührend aufmerksam gemacht zu haben. P. N.

F. Krauss: Synthetische Edelsteine. 434 Seiten mit 48 Abbildungen. Verlag Georg Stilke, Berlin.

Es handelt sich um eine Zusammenstellung der Laboratoriumsversuche und der technischen Versuche zur Synthese der Edelsteine. Das Literaturverzeichnis umfaßt viele Arbeiten der Mineralsynthese, die als Vorversuche für die weiteren Forschungen zur Synthetisierung der Edelsteine von Wert sein können. P. N.

N. L. Bowen: The evolution of the igneous rocks. X + 334 Seiten, 82 Figuren. Princeton University Press, Princeton 1928.

Ein Buch, das für die Eruptivgesteinskunde von fundamentaler Bedeutung ist und in verdankenswerter Weise eine Reihe von Arbeiten des hervorragenden Petrologen der Carnegie-Institution zusammenfaßt.

Es werden darin behandelt das Problem der Entmischung von Silikatschmelzen, der fraktionierten Kristallisation und der Kristallisationsvorgänge als Ganzes sowie der Assimilation. Besonders anregend ist der zweite Teil, der von Spezialproblemen, z. B. der Bildung alkalireicher Gesteine, der Lamprophyre usw. handelt. Jeder Petrograph wird dieses Buch mit großem Gewinn lesen; es gehört zu den wichtigsten Werken über die magmatische Differentiation.

Eine Kritik dieses Buches würde selbst zu einem Werke über magmatische Differentiation werden, woraus bereits hervorgeht, daß der Standpunkt des Forschers, die Art und Weise, wie, oft widersprechend, andere Anschauungen bald abgelehnt, bald zu Hilfe gezogen werden, zur Diskussion Veranlassung

geben, nicht jedoch die in allen Teilen wohl fundierte physikalisch-chemische Grundlage und deren wesentliche Interpretation. In dieser Beziehung ist das Werk schlechthin klassisch.

Bowen hat mit Hommel und Goldschmidt Kristallisation und Differentiation miteinander in Beziehung gebracht. Er hat erkannt, daß bereits die Untersuchung trockener Silikatschmelzen gewisse Allgemeinerscheinungen der magmatischen Differentiation verstehen läßt. Es ist aber offenbar eine unzulässige Übertreibung, wenn die wenigen bekannten Vorgänge an einfachen Silikatschmelzen, die von magmatischen Lösungen noch weit entfernt sind, als einzig brauchbare Grundlage für die Diskussion angesehen werden. Bowen selbst, der scheinbar nur vom Experiment ausgehen will, muß vielfach andere Überlegungen zu Hilfe ziehen; er bestreitet eine größere Bedeutung leichtflüchtiger Bestandteile für die Differentiation; will er jedoch irgendein Spezialproblem erklären, so müssen Kristallisationen von Hornblenden, Biotiten usw. oft berücksichtigt werden, das heißt Vorgänge, die unzweifelhaft mit dem Gehalt an derartigen Bestandteilen in Beziehung stehen. Neben den Experimenten, die nur höchst unvollkommen die Natur nachzuahmen vermögen, müssen also allgemeine physikalisch-chemische Prinzipien mitbenutzt werden, und das darf man auch ruhig verantworten. Schließlich sind die Hauptprobleme der magmatischen Differentiation gerade diejenigen, die auf den Umstand zurückzuführen sind, daß die Erstarrung ein und desselben Magmas in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen verschiedene Bahnen einschlägt. Diese Mannigfaltigkeit können wir aber nur vom Standpunkte der homogenen Gleichgewichte aus überblicken. Man darf daher die in einer Art von Experimenten erkennbaren, heterogenen Gleichgewichte nur als Beispiele für die Natur der homogenen Gleichgewichte benutzen; sie helfen nur mit, das Zentralproblem richtig anzupacken. Schließlich ist es absolut notwendig, daß eine Darstellung der magmatischen Differentiation, die in so glänzender Weise die experimentellen Befunde über die Kristallisation von Silikatschmelzen zu Hilfe zieht, auch ebenso behutsam und objektiv die naturgegebene Mannigfaltigkeit darstellt und beschreibt, bevor Schlüsse gezogen werden. In dieser Beziehung finden sich in Bowens Buch sehr schöne Ansätze; aber oft bleibt das Problem unbestimmt wie die Namen der Gesteine, deren Assoziation erklärt werden soll. Noch sind die zwei Grundlagen: Allgemeine physikalisch-chemische Prinzipien und experimentelle Bestimmung der notwendigen Spezialdaten einerseits und methodisch einwandfreie Darstellung der provinziellen Verhältnisse der Eruptivgesteine andererseits nicht miteinander harmonisch verbunden. Und so sehr in vielen Einzelheiten der Referent Bowen unumwunden zustimmen möchte, so sehr scheint es ihm oft, als ob ein anderer Standpunkt die Beziehungen klarer und fundamentaler zum Ausdruck gebracht hätte. Die fraktionierte Kristallisation, das wichtigste Moment der Auslösung der Differentiation, steht zu sehr im Mittelpunkt eines ursächlichen Erklärungsversuches. Nur dadurch lassen sich einige wenige Mißverständnisse erklären, die bei der Beurteilung anderer Arbeiten auftreten. Aber nochmals sei wiederholt: Bowens Buch ist kein Werk, das man durch ein Referat erschöpfen kann. Der Referent kann nichts Besseres tun, als durch selbst wieder zum Widerspruch reizende Bemerkungen, den Wunsch zu erwecken, daß dieses Buch nicht nur gelesen sondern durchstudiert werde.

P. Niggli.

Autorenregister zu Band 71.

Alexander, E. und Herrmann, K., 434.
Arnold, W., 344—405.

Bechterew, P., 274—276.
Blittersdorf, Helmut, 444—468.

Brandenberger, E., 452—500.

Bredig, M. A. und Möller, H., 334—343.
Burgeni, A., Halla, F. und Kratky, O.,
263—268.

Ehringhaus, A., 183—204.

Gottfried, C. und Lubberger, E., 257—262.
Günzburg, A. M., 84—94.

Hägg, Gunnar, 434—436.

Halla, F., siehe Burgeni, A.

Heesch, H., 95—102.

Hendricks, Sterling B., 269—273.

Herrmann, K., siehe Alexander, E.

Herrmann, K. und Ilge, Wilhelm, 47—63.

Ilge, Wilhelm, siehe Herrmann, K.

Ito, Teiichi, 536—538.

Kolkmeijer, N. H., 530—536.

Kratky, O., siehe Burgeni, A.

Laemmlein, Georg, 237—256.

Lubberger, E., siehe Gottfried, C.

Machatschki, F., 45 f., 249—236.

Möller, H., siehe Bredig, M. A.

Motzok, D., 406—444.

Mügge, O., 64—80.

Náray-Szabó, St., 403—446, 447—430.

Niggli, P., 443—454.

Nold, A., 469—482.

Onorato, Ettore, 277—325.

Ostwald, Wo., 434—434.

Rosický, V., 326—330.

Taylor, W. H., 205—218.

Tschirwinsky, P., 436—440.

Zachariasen, W. H., 504—546, 547—529.

Zedlitz, O., 4—44.

Verzeichnis der Autoren, deren Bücher im Band 71 besprochen worden sind.

Bauer, Max, 539.
Bowen, N. L., 539 f.
Krauss, F., 539.

Rinne, F., 442.
Schiebold, E., 442.

Sachregister zu Band 71.

(Verzeichnis der behandelten Kristallarten.)

- Alaun 244.
 Aluminiumalaun 244.
 Amidoguanidinnitrat 68—74.
 Ammoniumtartrat 195.
 Amphibole 249—236.
 Anatas 188, 189f.
 Andalusit 205—218.
 Antimonit 257—262.
 Antiperthite 186—140.
 Äpfelsäure 196, 197—198.
 Arkansit 356, 362—368, 370—372, 376, 402.
 Azurit 4—44.
 Baryumbutyrat 76f.
 Beryll 247—249.
 Bleidithionat 186.
 Bleiglanz 326—330, 448, 449, 450.
 d-Borneol 195.
 Brechweinstein 195.
 Brookit 344—405.
 Calciumbutyrat 74f.
 Calciumdithionat 186.
 Cholalsäure 195.
 Cholalsäures Kalium 195.
 Cholalsäures Natrium 195.
 Cholesterin 195.
 Cyanit 117—130, 212f., 216.
 Diamminzinkchlorid 64—68.
 Essigsäure 194.
FeAs 135f.
Fe₂As 185.
 Fluorit 245—247, 449.
 Flüssige Kristalle 134—134.
 Galenit 326—330.
 Gips 277—325.
 Glimmer 269—273.
 Glykocholsäure 195.
 Gold 449.
 Kaliumchlorat 501—516.
 Kaliumdithionat 186.
 Kaliumlithiumsulfat 144—168.
 Kaliumrhodiumtrioxalat 186, 193.
 d-Kampfer 186, 194, 196, 201.
 Kampferchinon 196.
 Kaolinit 269—273.
 Kristalle, flüssige, 134—134.
 Kupferlasurkristalle 4—44.
 l-Limonen 194, 201.
 Magnetit 448, 449, 450.
 Methylenkampfer- α -aminokampfer 193.
 Natriumbromat 186, 193, 200.
 Natriumchlorat 186, 193, 199, 200, 517 bis 529.
 Natriumchlorid 200.
 Natriummetaperjodat-Hexahydrat 186.
 Nikotin 194, 196.
 Parasantonid 195.
 Pikrinsäure 331—343.
 d- α -Pinen 194, 201.
 Pyroxene 219—236.
 Quarz 185, 186 189f., 199, 200, 249 bis 254, 439.
 Rechtsweinsäure 185, 186, 189, 193.
 Rohrzucker 185, 186, 189, 195, 196, 199, 200, 201.
 Salpeter 242—244.
 Santonin 195.
 Schollischer Ester 264—267.
 Seignettesalz 195.
 Sillimanit 212f., 216.
 Staurolith 103—116.
 Steinsalz 239—243, 449.
 Strontiumbutyrat 76.
 Strontiumdithionat 186, 200.
 System: Eisen—Arsen 134—136.
 l-Terpentinöl 194.
 Tetramethylammoniumperchlorat 47—49, 50—63.
 Tetramethylammoniumpermanganat 47, 49—63.
 Tetramethylester d. Methan-tetra karbon-säure 264—267.
 o-Toluolsulfamid 267—268.
 Triphenylmethyl- α -aminokampfer 194, 195.
 Turmalin 45.
 d-Tyrosinchlorhydrat 263f.
 l-Valeriansäure 194.
 Valeriansäureäthyl 194, 201.
 Weinsäure 196, 197, 201, siehe auch Rechtsweinsäure.
 Weinsäures Dimethyl 186.
 Zinkblende 448.
 Zitronenöl 194.

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO



3 8198 318 803 838

